

Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuchten Kombikraftwerken

Michael Müller

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEF-2)

Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuernten Kombikraftwerken

Michael Müller

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 34

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-568-5

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2009

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 34

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-568-5

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuelten Kombikraftwerken

von

Michael Müller

Kurzfassung

Kohlegefeuerte Kombikraftwerke werden zukünftig einen wichtigen Beitrag liefern, den Wirkungsgrad bei der Kohleverstromung zu erhöhen. Konzeptionsbedingt ist bei GuD-Anlagen eine Heißgasreinigung unumgänglich. Insbesondere die Alkalimetalle Natrium und Kalium können durch Kondensation auf den Gasturbinenschaufeln als Alkalisulfate in Verbindung mit Schwefeloxiden aus dem Rauchgas zu sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion führen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebasierten GuD-Prozessen untersucht. Es wurde der Einfluss von Kohlezusammensetzung, Temperatur und Druck auf die Freisetzung von Alkaliverbindungen bei der Verbrennung von Kohle untersucht und die relevanten Freisetzungsmechanismen identifiziert. Für die Zirkulierende Druckwirbelschichtfeuerung der zweiten Generation (ZDWSF 2. Gen.) wurden alumosilikatische Sorbentien gefunden, die bei 750 °C die Alkalikonzentration im Heißgas auf turbinenverträgliche Werte absenken. Für die Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF) wurden entsprechende alumosilikatische Sorbentien für 1400 °C gefunden. Die jeweiligen Sorptionsmechanismen wurden aufgeklärt. Mit Hilfe thermochemischer Modellrechnungen wurden die unter Laborbedingungen gefundenen Ergebnisse auf reale Bedingungen im Kraftwerk übertragen. Für beide Prozesse konnte so ein Risiko für sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion ausgeschlossen werden. Weiterhin wurde mittels thermochemischer Rechnungen das Alkaliverhalten im IGCC mit Heißgasreinigung und H₂-Membran zur CO₂-Abtrennung untersucht.

Release and Sorption of Alkali Metals in Coal Fired Combined Cycle Power Systems

by

Michael Müller

Abstract

Coal fired combined cycle power systems will be a sufficient way to increase the efficiency of coal combustion. However, combined cycle power systems require a reliable hot gas cleanup. Especially alkali metals, such as sodium and potassium, can lead to hot corrosion of the gas turbine blading if they condensate as sulphates.

The actual work deals with the release and sorption of alkali metals in coal fired combined cycle power systems. The influence of coal composition, temperature and pressure on the release of alkali species in coal combustion was investigated and the relevant release mechanisms identified. Aluminosilicate sorbents have been found that reduce the alkali concentration in the hot flue gas of the Circulating Pressurized Fluidized Bed Combustion 2nd Generation (CPFBC 2nd Gen.) at 750 °C to values sufficient for use in a gas turbine. Accordingly, aluminosilicate sorbents working at 1400 °C have been found for the Pressurized Pulverized Coal Combustion (PPCC). The sorption mechanisms have been identified. Thermodynamic calculations were performed to upscale the results of the laboratory experiments to conditions prevailing in power systems. According to these calculations, there is no risk of hot corrosion in both processes. Furthermore, thermodynamic calculations were performed to investigate the behaviour of alkali metals in an IGCC with integrated hot gas cleanup and H₂ membrane for CO₂ sequestration.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Zukünftige Kohlekraftwerkstechnologien.....	9
2.1	Konventionelle Kraftwerkstechnik / Dampfkraftwerke	9
2.2	Kombiprozess mit integrierter Kohlevergasung	10
2.3	Kombiprozesse mit Druckwirbelschichtfeuerung	13
2.4	Kombiprozess mit Druckkohlenstaubfeuerung	17
3	Hochtemperaturkorrosion in Gasturbinen	21
3.1	Korrosion durch heiße Gase	21
3.2	Korrosion durch kondensierte Alkalisulfate	23
3.3	Randbedingungen für die Kondensation von Alkalisulfaten	25
4	Online Analyse von Alkalien in heißen Gasen	33
4.1	Optische Spektroskopie	34
4.1.1	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)	34
4.1.2	Flammenatomemissions- und -absorptionsspektroskopie (FAES, FAAS) ...	35
4.1.3	Plasma Excited Atomic Resonance Line Spectroscopy (PEARLS)	37
4.1.4	Excimer Laser Induced Fragmentation Fluorescence (ELIF)	38
4.2	Massenspektrometrie	39
4.2.1	Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS)	39
4.2.2	Surface Ionisation (SI)	41
4.2.3	Hochdruck-Massenspektrometrie (HDMS)	42
5	Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohleaschen	47
5.1	Untersuchungen zur Alkalifreisetzung in der Literatur	47
5.2	Freisetzungsmessungen an Kohlen mit dem HDMS	54
5.2.1	Freisetzung aus Braunkohlen	56

5.2.2	Freisetzung aus Steinkohlen.....	61
5.2.3	Freisetzung unter Druck	64
5.3	Schlussfolgerungen für kohlegefeuerte GuD-Kraftwerke.....	65
6	Untersuchungen zur Alkalieinbindung in der Literatur	67
6.1	Untersuchte Sorptionsmaterialien	67
6.1.1	Sorptionsmaterialien mit hohem Siliziumdioxidgehalt.....	69
6.1.2	Sorptionsmaterialien mit hohem Aluminiumoxidgehalt	73
6.2	Alkalieinbindungsmechanismen	75
7	Alkalireinigung bei der Druckwirbelschichtfeuerung der 2. Generation	77
7.1	Thermochemische Rechnungen zur Ermittlung potentieller Sorptionsmaterialien .	77
7.2	Experimentelle Untersuchungen zur Alkalisorption	80
7.2.1	Thermodynamik der Alkalisorption	80
7.2.2	Sorptionsvermögen der Getter	81
7.2.3	Mechanismus der Alkalisorption	85
7.3	Bedeutung für den Kraftwerkseinsatz	88
7.3.1	Abschätzung des Sorptionsmittelverbrauchs	88
7.3.2	Abschätzungen des Risikos für Heißgaskorrosion.....	89
8	Alkalireinigung bei der Druckkohlenstaubfeuerung	93
8.1	Alkalieinbindung in Schlacken	94
8.1.1	Einfluss von Additiven.....	94
8.1.2	Einfluss von elektrischen Feldern	99
8.2	Alkalieinbindung in Sorbentien	102
8.2.1	Thermodynamik der Alkalisorption	102
8.2.2	Sorptionsvermögen der Getter	110
8.2.3	Mechanismus der Alkalisorption	120
8.3	Bedeutung für den Kraftwerkseinsatz	123

8.3.1	Abschätzung des Sorptionsmittelverbrauchs	123
8.3.2	Abschätzungen des Risikos für Heißgaskorrosion.....	123
9	Einbindung von Alkalien bei der Integrierten Kohlevergasung mit Heißgasreinigung und CO ₂ -Abtrennung.....	127
10	Zusammenfassung	135
11	Literaturverzeichnis.....	139

1 Einleitung

Kohle ist einer der Hauptenergieträger für die Stromerzeugung. Rund 38 % der weltweiten Elektrizität werden heute in Kohlekraftwerken erzeugt [1, 2]. Sie steht kostengünstig in großen Mengen zur Verfügung [3]. Für Deutschland beträgt der Anteil über 50 %, wovon je die Hälfte auf Braun- und Steinkohle entfällt (vgl. Abbildung 1). Damit verbunden sind fast 38 % der gesamten anthropogen erzeugten CO₂-Emissionen des Landes [1].

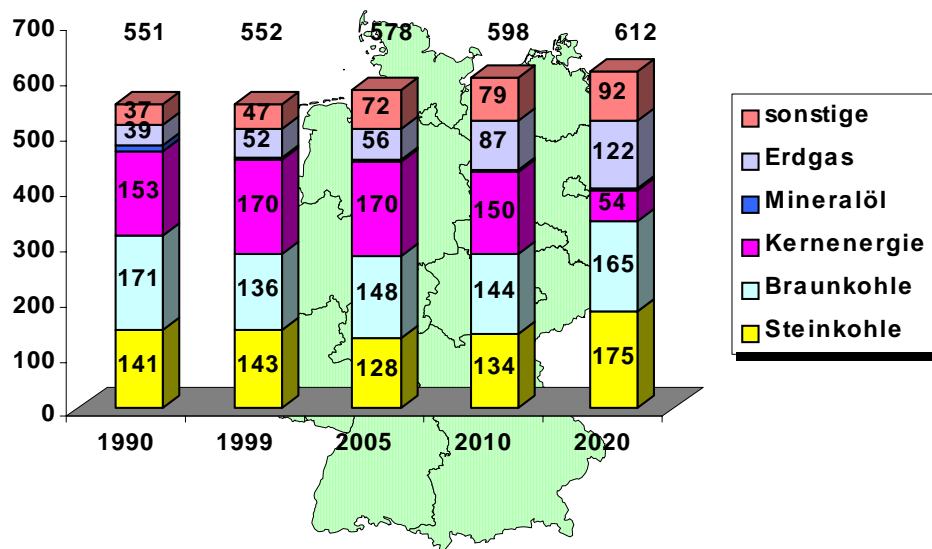


Abbildung 1: Entwicklung der Stromerzeugung in Deutschland in TWh [4]

1997 entschlossen sich die Teilnehmerstaaten des Klimagipfels von Kyoto zu grundlegenden Maßnahmen zur Luftreinhaltung. Danach wollen die Industriestaaten ihren Ausstoß an Treibhausgasen im Zeitraum 2008-2012 gegenüber dem Bezugsjahr 1990 um 5,2 % reduzieren. Deutschland hat innerhalb der EU die Verpflichtung übernommen, seine Treibhausgas-Emissionen in diesem Zeitraum um 21 % bzw. (unter Berücksichtigung der Ergebnisse der 6. Vertragsstaatenkonferenz in Bonn und anschließend in Marrakesch) um 19,5 % gegenüber 1990 zu senken. Für die weitere Zukunft sind weitergehende Treibhausgasreduktionen in der politischen Diskussion.

Bei gleichem Anteil der Kohle an der Elektrizitätserzeugung (vgl. Abbildung 1) und gleichbleibendem Verbrauch kann, abgesehen von CO₂ Rückhaltemaßnahmen, nur die Verringerung des Kohleinsatzes durch Steigerung des Wirkungsgrads der Kraftwerksprozesse zu einer signifikanten Reduzierung führen [1]. Diese sogenannte Emissionsminderung der 2. Generation dient in erster Linie zur globalen und langfristigen Vorsorge und weniger zur Vermeidung schon heute sichtbarer Schäden [5].

Beim Neubau von Kohlekraftwerken werden zurzeit Nettowirkungsgrade von unter 50 % erreicht. Eine Möglichkeit, Wirkungsgrade von 50 % und mehr zu erreichen, sind kombinierte Gas- und Dampfturbinenprozesse (GuD-Prozesse), wie Abbildung 2 zeigt, in der die Wirkungsgrade unterschiedliche Kraftwerksprozesse gegenüber gestellt sind. Bei GuD-Prozessen wird das heiße Brenngas aus der Brennkammer direkt in eine Gasturbine geleitet und mit dem heißen Abgas aus der Gasturbine ein nachgeschalteter Abhitzedampfprozess beheizt [6]. Bei so geschalteten Anlagen werden beim Einsatz von Erdgas bereits heute Wirkungsgrade von bis zu 58 % erreicht. Langfristig ist, insbesondere durch Verbesserung des Gasturbinenwirkungsgrads [7], mit Wirkungsgraden von über 60 % zu rechnen.

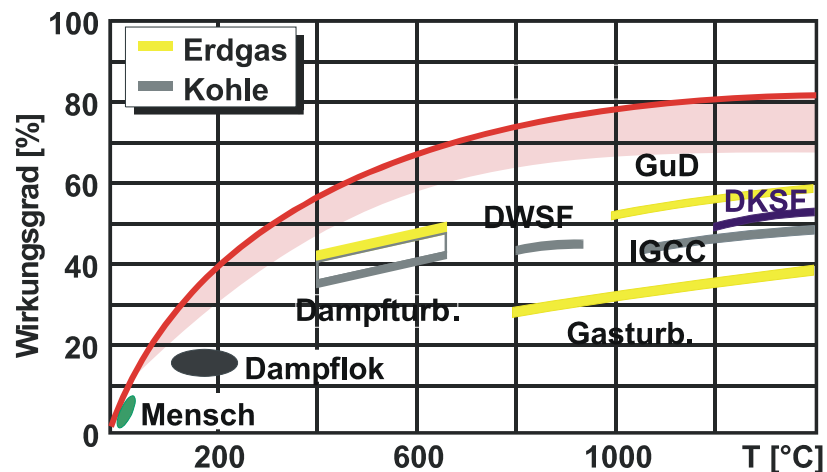


Abbildung 2: Wirkungsgrade von Kraftwerksprozessen in Abhängigkeit von der Turbineneintrittstemperatur

Trotz ihres erheblichen Wirkungsgradpotentials besitzt die GuD-Technik einen großen Nachteil. Sie ist bislang nur für Edelm Brennstoffe wie Erdgas, leichtes Heizöl sowie staubfreie Brenngase mit mittlerem bis hohem Heizwert geeignet. Der direkte Einsatz eines kohlestämmigen Rauchgases in einer Gasturbine erfordert eine entsprechende Heißgasreinigung zur Vermeidung von Erosion und Korrosion der Turbinenschaufeln. Neben festen oder flüssigen Aschepartikeln stellen gasförmige Alkalien, die bei der Kohleumwandlung bei hohen Temperaturen freigesetzt werden, das Hauptproblem dar. Daher gibt es seitens der Gasturbinenhersteller strenge Grenzwerte für einsetzbare Heißgase. Die in der Literatur angegebenen Grenzwerte für die Alkalikonzentration ($\text{Na} + \text{K}$) in der Gasphase liegen zwischen 6,5 ppb_{vol} [8] und 150 ppb_{vol} [9].

2 Zukünftige Kohlekraftwerkstechnologien

Kurz- und mittelfristig werden vor allem Entwicklungen zur Effizienzsteigerung beim Bau neuer, konventioneller Dampfkraftwerke umgesetzt werden können. Mittel- bzw. langfristig sollen aber auch neu entwickelte Kohlekraftwerkskonzepte, die vor allem kohlebefeuerte Kombiprozesse beinhalten, realisiert werden [1]. Im Folgenden sollen neben der konventionellen Kraftwerkstechnik nur kohlebasierte Kombiprozesse betrachtet werden, deren Realisierbarkeit aus heutiger Sicht wahrscheinlich ist.

2.1 Konventionelle Kraftwerkstechnik / Dampfkraftwerke

Den Stand der Technik bilden Dampfkraftwerke mit atmosphärischer Staubfeuerung, einem Dampfkessel mit Zwangsdurchlauf und überkritischen Dampfparametern (Tabelle 1) [10].

Tabelle 1: Dampfparameter und Wirkungsgrade moderner Kohlekraftwerke [10, 11, 12, 13]

Brennstoff	Frischdampf	Zwischenüberhitzer	Wirkungsgrad	Kraftwerk
Steinkohle	290 bar / 600 °C	61,1 bar / 620 °C	47,2 %	Westfalen D
	290 bar / 582 °C	- / 580 °C	47,0 %	Nordjyllandsværket
Braunkohle	266 bar / 554 °C	49,7 bar / 583 °C	42,3 %	Lippendorf
	275 bar / 580 °C	60 bar / 600 °C	45,2 %	BoA* Niederaußem

*BoA = Braunkohlekraftwerk mit optimierter Anlagentechnik

Bei der Wirkungsgradverbesserung des konventionellen Kraftwerksprozesses steht zwangsläufig die Anhebung der Dampfparameter im Mittelpunkt. Die Entwicklung und Erprobung neuer Werkstoffe ist dabei von zentraler Bedeutung. Im KOMET 650 Projekt wurden Werkstoffe (austenitische und ferritische Stähle) für dampfführende Komponenten für Frischdampfparameter von 300 bar und 650 °C erprobt, im AD 700 Projekt wird die Verwendung von Nickelbasislegierungen für Frischdampfparameter von 375 bar und 700 °C sowie zweifacher Zwischenüberhitzung auf je 720 °C untersucht [10, 12, 13]. In Konzeptstudien wurden für die letztgenannten Dampfparameter (allerdings mit einfacher Zwischenüberhitzung) Wirkungsgrade von 50-51 % mit Kühlung im Kühlturm und 53-54 % mit Seewasserkühlung [12] berechnet.

Zur weiteren Wirkungsgraderhöhung Braunkohle gefeuerter Dampfkraftwerke untersucht RWE Power im BoA-Plus-Konzept eine Braunkohlevortrocknung in Wirbelschichttrocknungsanlagen (WTA) [10, 13]. Zur Wirbelschichttrocknung kann anfallende Niedertemperaturwärme genutzt werden. Bei Rückgewinnung der Verdampfungswärme der Brüden zur Stromgewinnung hat diese Art der Trocknung energetische Vorteile gegenüber der bisherigen Mahltrocknung mit ca. 1.000 °C heißen Rauchgasen. Ausgehend vom BoA-Konzept ist eine Wirkungsgraderhöhung von 4 - 5 %-Punkten auf ca. 50 % möglich.

Ein wichtiger Vorteil der Wirkungsgradanhebung des Dampfkraftwerks ist die gleichzeitige Realisierung hoher Teillast-Wirkungsgrade. Mit weiterentwickelten Werkstoffen, verbesserter Strömungsmechanik und Thermodynamik des Prozesses sowie neuer Kohletrocknungstechnologien sind bis zum Jahr 2010 Wirkungsgrade von 51 % wahrscheinlich [2]. Es ist allerdings abzusehen, dass weitere Erhöhungen des Wirkungsgrades nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand möglich sein werden.

2.2 Kombiprozess mit integrierter Kohlevergasung

Der zurzeit technisch fortgeschrittenste kohlegefeuerte Kombiprozess ist der Kombiprozess mit integrierter Kohlevergasung (IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle) [14, 15, 16, 17, 18, 19]. Abbildung 3 zeigt ein vereinfachtes, allgemeines Verfahrensschaltbild eines IGCC-Prozesses. Kohle wird mit Sauerstoff/Dampf-Gemischen bei ca. 30 bar vergast. Entsprechend ihrer oberen Prozesstemperatur lassen sich die Vergasungsprozesse in die folgenden Gruppen einteilen: Niedertemperaturvergasung (< 800 °C, Festbettvergasung), Mitteltemperaturvergasung (< 1000 °C, Wirbelschichtvergasung) und Hochtemperaturvergasung (> 1000 °C, Flugstromvergasung und Schlackebadvergasung).

Bei den *Festbettverfahren* strömt das Vergasungsmittel durch eine sich sehr langsam abwärts bewegende Feststoffschüttung. Diese Verfahren können sowohl im Gleich- als auch im Gegenstromprinzip betrieben werden. Charakteristisch für Festbettvergaser ist die Ausbildung von Zonen. Der zugeführte Brennstoff durchläuft nacheinander die Abschnitte der Aufheizung und Trocknung, Pyrolyse, Reduktion und Oxidation.

Bei *Wirbelschichtverfahren* wird eine Schicht aus Bettmaterial und Brennstoff so von unten angeströmt, dass die Partikel in Bewegung geraten und damit in intensivem Kontakt miteinander und dem Vergasungsmittel stehen. Im Unterschied zu den Festbettverfahren

bilden sich aufgrund der sehr guten Durchmischung im Reaktor keine Zonen mit verminderter (Todzone) oder erhöhter Aktivität (Hotspot) aus. Damit sind Vergasungsprozesse in Wirbelschichten auch in größeren Maßstäben problemlos durchführbar. Ein weiterer Vorteil besteht in den geringeren Anforderungen an den Brennstoff (Korndurchmesser $< 1\text{-}20\text{ mm}$ Aschgehalt bis 20 Ma.-%). In bestimmten Fällen werden in Wirbelschichtvergasern zur Brennstoffwandlung inerte Bettmaterialien eingesetzt, die das Ascheschmelzverhalten beeinflussen (z.B bei Biomassevergassung).

Beim *Flugstromvergaser* wird der stark zerkleinerte Brennstoff in einem Strom aus Sauerstoff oder Luft eingedüst. Aufgrund der sehr hohen Temperaturen zwischen $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird der Brennstoff sehr schnell und nahezu vollständig vergast. Es werden ausschließlich CO , H_2 und CO_2 gebildet. Die Schwierigkeit besteht in der Beherrschung der hohen Temperaturen. Weil die Asche bei diesem Verfahren generell flüssig anfällt, spielt die Ascheerweichungstemperatur des eingesetzten Brennstoffs keine Rolle.

Der *Schlackebadvergaser* arbeitet nach dem Prinzip der autothermen Druckvergasung von festen Brennstoffen im Gegenstrom mit einem Dampf/Sauerstoff-Gemisch bei Temperaturen in der Verbrennungszone von $1500 - 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, d.h. oberhalb des Ascheschmelzpunktes. Deshalb bildet sich im Unterteil des Vergasungsreaktors ein Schlackebad aus. Die Schlacke wird schmelzflüssig über eine Absichtdüse diskontinuierlich ausgelagert, wobei ein Ringbrenner zur Regelung des Schlackestromes eingesetzt wird. Die Vergasungsmittelzufuhr erfolgt durch Düsen, die über den Umfang des Reaktors angeordnet sind, kurz über dem Schlackenbad.

Das erzeugte Brenngas wird in mehreren Schritten von Staub und gasturbinenschädlichen Gasspezies gereinigt. Die dem Stand der Technik entsprechende Gasreinigung umfasst eine Partikelabscheidung, eine Wasserwäsche, eine COS-Hydrolyse und eine Nassentschwefelung. Sie ermöglicht geringste Emissionen an Schwefel, Stickoxiden und Staub.

Für die nasse Gasreinigung muss das Brenngas bis auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und anschließend wieder aufgeheizt werden. Um die hiermit verbundenen Exergieverluste zu vermeiden, gibt es Anstrengungen, eine Gasreinigung mit trockener Heißgasentschwefelung sowie Partikel- und Spurstoffabscheidung bei ca. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchzuführen.

Die zurzeit in Betrieb befindlichen Demonstrationsanlagen (Wabash-River, Tampa, Pinon Pine, Buggenum, Puertollano) besitzen Wirkungsgrade zwischen 40 und 45 %. Der IGCC-Prozess profitiert aber direkt von der Weiterentwicklung der Gasturbinentechnik. Deshalb

werden mit erhöhten ISO-Eintrittstemperaturen (1.250 °C) moderner Gasturbinen für IGCC-Anlagen Wirkungsgrade > 50 % vorausgesagt.

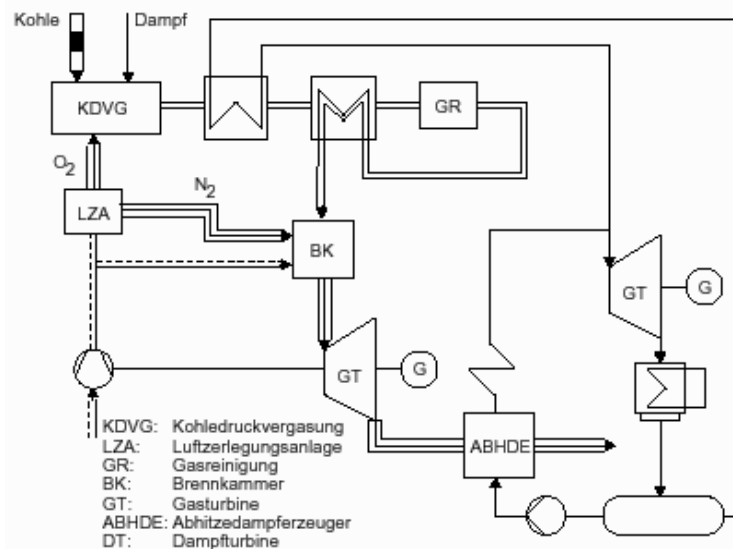


Abbildung 3: Vereinfachtes Verfahrensschaltbild eines IGCC-Prozesses

Im Vergleich zu herkömmlichen Dampfkraftwerken weisen IGCC-Anlagen aufgrund des hohen apparativen Aufwands (Luftzerlegungsanlage und Gasreinigung) höhere Investitionskosten auf, können aber ein weitaus flexibleres Band an Einsatzstoffen verwerten, wie z.B. Raffinerierückstände, Biomassen und Kohlen. Des Weiteren sind IGCC-Anlagen zur „Polygeneration“ fähig. Neben Strom und Dampf kann alternativ ein Synthesegas für chemische Synthesen bereitgestellt werden.

Die in der Diskussion befindliche CO₂-Abtrennung ist im IGCC-Prozess durch heute weitgehend verfügbare Technik ebenfalls vorteilhaft realisierbar [20]. Mit Hilfe eines CO-Shifts und nachfolgender CO₂-Abtrennung in einer physikalischen Wäsche kann das Brenngas vor Eintritt in die Gasturbine von CO₂ befreit werden. Während Shift-Reaktor und Wäsche dem Stand der Technik entsprechen, muss die Gasturbinenbrennkammer für die Verbrennung des H₂-reichen Brenngases angepasst werden.

2.3 Kombiprozesse mit Druckwirbelschichtfeuerung

Ein weiterer Weg, den GuD-Prozess für die Verwendung von Kohle zugänglich zu machen, liegt in dem von ABB Carbon in den 80iger Jahren entwickelten, mit Kohle betriebenen GuD-Kraftwerk auf Basis einer stationären Druckwirbelschichtfeuerung (DWSF). Nach der erfolgreichen Erprobung dieser Technik in Demonstrationsanlagen, wie z.B. in Wakamatsu (Japan) [21] und Tidd (USA) [1] werden von ABB Carbon heute zwei Baureihen mit 200 bzw. 800 MW thermischer Leistung weltweit kommerziell angeboten [22]. Das druckaufgeladene Rauchgas (ca. 15 bar) wird bei dem ABB-Konzept durch zwei in Reihe geschaltete Heißgaszyklone zunächst weitestgehend von Staub befreit und anschließend in einer Gasturbine entspannt. Zusätzlich wurde die Gasturbine modifiziert, um Schädigungen der Turbinenschaufeln durch nach der Reinigung im Rauchgas verbliebene Partikel vorzubeugen. Die Abgaswärme wird zur Abhitzedampferzeugung und Speisewasservorwärmung genutzt [14]. Bei sonst gleichen Bedingungen beträgt die Steigerung des Wirkungsgrads in stationären DWSF-Anlagen gegenüber konventionellen Dampfkraftwerken 3-4 %-Punkte [23]. Die weltweit erste braunkohlegefeuerte Druckwirbelschichtanlage ging 1999 in Cottbus in Betrieb.

Die Druckwirbelschichtfeuerung bietet den Vorteil einer Entschwefelung des Rauchgases bereits im Feuerungsraum (Wirbelbett) durch die Zugabe kalziumhaltiger Additive wie Kalkstein oder Dolomit und die weitgehende Vermeidung der Bildung von Stickoxiden durch die niedrigen Brennraumtemperaturen [24, 25, 26]. Damit kann auf sekundäre DeNOx- und Entschwefelungsmaßnahmen verzichtet werden. Infolge der so möglichen kompakten Bauweise besitzen DWSF-Anlagen verhältnismäßig niedrige Investitionskosten [13].

Der Nachteil, der solchen Systemen konzeptionsbedingt anhaftet, ist die Limitierung der Brennkammertemperatur auf Temperaturen zwischen 850 und 900 °C [26, 27]. Bei höheren Temperaturen ist mit einer Verschlackung der Brennkammer zu rechnen. Aus diesem Grund sind im Vergleich zum erdgasbefeuelten Gasturbinenprozess nur relativ niedrige Gasturbineneintrittstemperaturen von maximal 850 – 900 °C möglich, wodurch der Wirkungsgrad konventioneller DWSF-Anlagen auf Werte kleiner 47 % begrenzt ist [28].

Im Hinblick auf eine weitere Steigerung des Wirkungsgrads ist daher eine Erhöhung der Gasturbineneintrittstemperatur erforderlich. Ein Weg, dies zu erreichen, liegt in der Entwicklung von DWSF-Anlagen der 2.Generation. Die Rauchgastemperatur wird in diesen

Verfahren durch die Verbrennung eines sauberen Brenngases in einer Nachbrennkammer angehoben [13, 14].

Eine mögliche Verfahrensvariante ist der in Abbildung 4 gezeigte Hybrid- oder Topping-Prozess [10, 14, 29, 30]. Kohle wird in diesem Verfahren zum Teil in einer Druckwirbelschicht verbrannt und teilweise in einer Druckwirbelschicht vergast. Die Vergasung erzeugt ein niederkalorisches Brenngas und Koks, der in der Druckwirbelschichtfeuerung weiterverbrannt wird. Mit dem Brenngas wird die Rauchgastemperatur in der Nachbrennkammer angehoben. Die Gasturbineneintrittstemperatur kann so deutlich erhöht werden. Durch das Rauchgas/Brenngasverhältnis kann sie zusätzlich eingestellt werden.

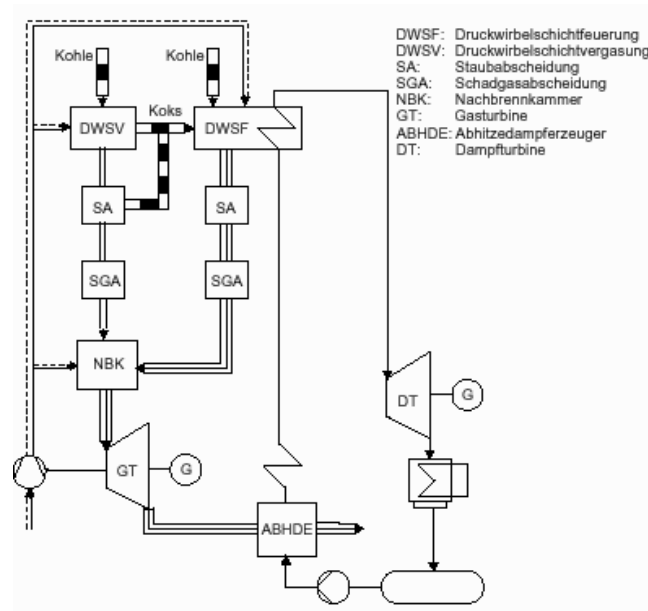


Abbildung 4: Vereinfachtes Verfahrensschaltbild eines DWSF-Prozesses der 2. Generation; Hybrid- oder Topping-Prozess

Im Gegensatz zum Hybrid-Prozess mit Trennung von Vergasung und Verbrennung des Restkokes wurde von der Deutschen Montan Technik, Essen, ein Konzept mit einfacherem Anlagendesign zur gestuften Verbrennung in einer Wirbelschicht entwickelt [31, 32] Hierbei wird eine zielgerichtet understöchiometrische Druckverbrennung, die sogenannte Teilver-

brennung mit Luft ohne Zusatz endotherm reagierender Vergasungsmittel (partielle Oxidation), durchgeführt [33]. An der BTU Cottbus wird zur Demonstration des Verfahrens der gestuften Verbrennung von Kohle eine entsprechende Technikumsanlage ($150 \text{ kW}_{\text{th}}$) mit druckaufgeladener zirkulierender Wirbelschichtfeuerung der 2. Generation betrieben [3435].

Abbildung 5 zeigt ein Fließbild der Anlage der BTU Cottbus. Im oberen Teil der Wirbelschicht (3) findet die Teilverbrennung der Kohle statt. Die Temperatur liegt hier bei ca. $870 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und der Druck beträgt 10 bar bei λ -Werten im Bereich von 0,5 – 0,8. In einem der Wirbelschicht nachgeschalteten Zyklon werden feste Partikel und unverbrannte Kohle abgetrennt und zum unteren Teil der Wirbelschicht zurückgeführt. Hier findet eine Nachverbrennung der Kohle unter oxidierenden Bedingungen statt. Das in diesem Teil des Reaktors entstehende Abgas dient zur Teilverbrennung der Kohle im oberen Teil der Wirbelschicht. Das Brenngas mit einer Temperatur von $650 - 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wird nach dem Durchlaufen eines Rohgaskühlers (9) mit Hilfe von Heißgasfiltern (10) gereinigt und der Nachbrennkammer zugeführt. Durch die Einstellung eines entsprechenden Luftverhältnisses in der Wirbelschicht erfolgt die Verbrennung so weit unterstöchiometrisch, dass nach Zugabe von vorgewärmter Sekundärluft zum Brenngas in der Nachbrennkammer (11) (Gasturbine) die maximale Turbineneintrittstemperatur erreicht wird.

Gegenüber Prozessen mit integrierter Vollvergasung (IGCC) ist die DWSF-Technologie einfacher aufgebaut, da auf eine aufwendige Gasreinigung verzichtet werden kann. Aufgrund des dort herrschenden Temperaturniveaus kann in der gesamten Wirbelschicht das bisher bewährte Verfahren der In-situ-Entschwefelung angewendet werden. Aufgrund der reduzierenden Atmosphäre sind jedoch Minderungen in der Effektivität der Entschwefelung zu erwarten [33]. Die Reinigung des Brenngases aus dem Teilvergaser kann auf die Komponenten beschränkt werden, die zur Erfüllung der Spezifikationen der Gasturbine erforderlich sind [36]. Sollen die maximalen Gasturbineneintrittstemperaturen erreicht werden, so muss die Heißgasreinigung bei der DWSF 2. Generation auf dem Temperaturniveau der Druckwirbelschichtfeuerung (insbesondere Entfall des Rohgaskühlers) und in reduzierender Atmosphäre stattfinden [37]. Mit der Erhöhung der Gasturbineneintrittstemperatur sind ebenfalls gesteigerte Anforderungen an die Reingasqualität verbunden. Neben der Verringerung des Staubgehaltes wird vor allem eine separate Alkalireinigung des Brenngases zur Vermeidung von Korrosion der nachgeschalteten Gasturbine durch flüssige Alkalisulfate unumgänglich.

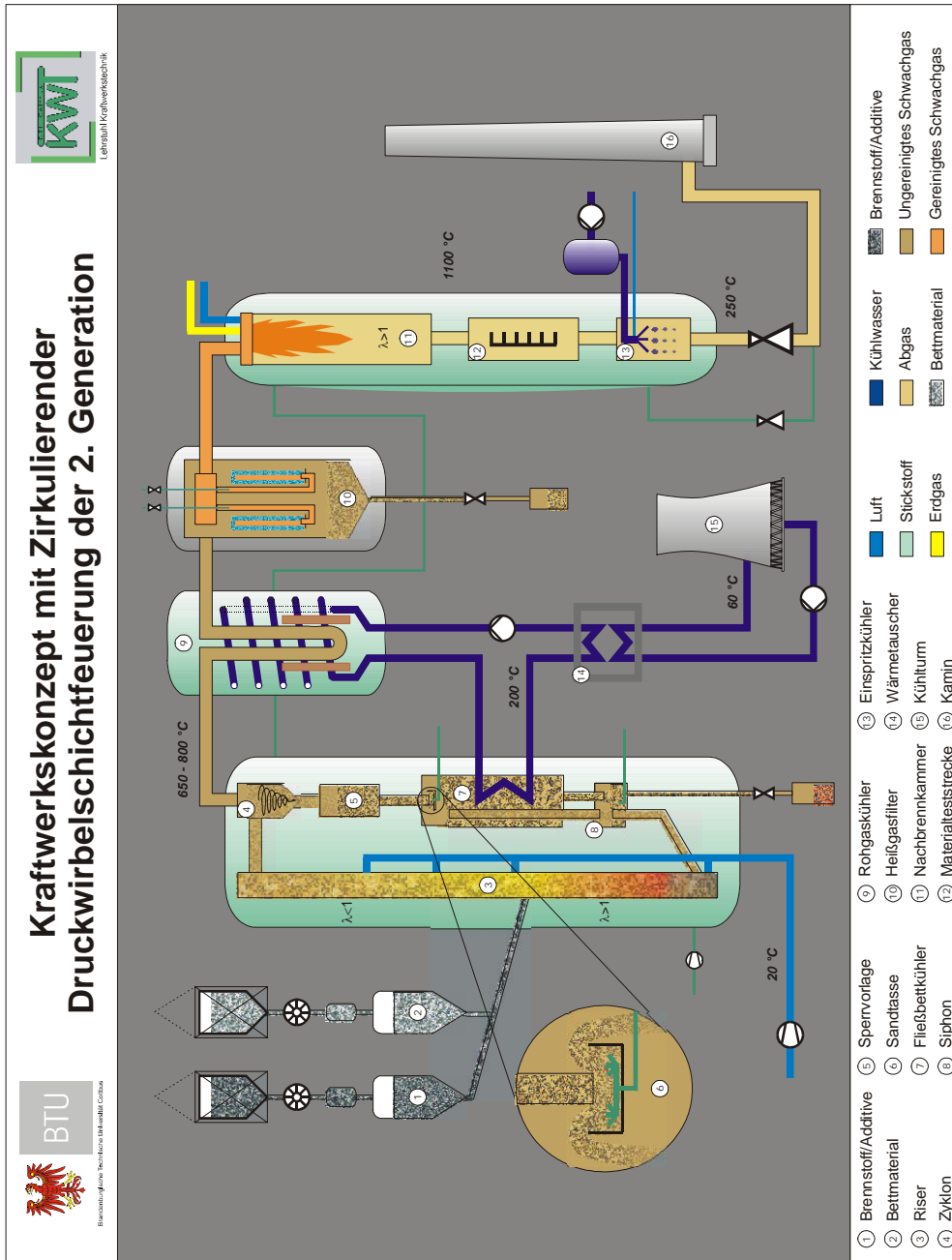


Abbildung 5: Schema der DWSF-Versuchsanlage an der BTU Cottbus [38]

Für die hier beschriebene Verfahrensvariante der DWSF 2. Generation werden in der Literatur für ein simuliertes 400 MW_{th}-Kraftwerk unter Zugrundelegung überkritischer Dampfparameter Wirkungsgrade im Bereich von 48,5 – 50,5 % angegeben [34], als langfristiges Wirkungsgradpotential (2010 – 2015) werden Werte bis zu 55 % erwartet [2].

2.4 Kombiprozess mit Druckkohlenstaubfeuerung

Der Kombiprozess mit Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF) sieht die Verbrennung von Kohle unter Druck und die direkte Entspannung des heißen Rauchgases in einer Gasturbine vor [39, 40, 41, 42]. Abbildung 6 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensschaltbild des DKSF-Prozesses. Zur Erreichung möglichst hoher Rauchgastemperaturen wird die Brennkammer als Schmelzkammerfeuerung bei 1.500 - 1.700 °C und 15 - 20 bar betrieben. Das heiße Rauchgas wird in mehreren Schritten gereinigt und anschließend in der Gasturbine entspannt. Da keine Abkühlung des Rauchgases vorgesehen ist, muss die Reinigung des Rauchgases von Asche und flüchtigen Alkalimetallverbindungen oberhalb oder zumindest auf dem Niveau der Rauchgastemperatur beim Eintritt in die Gasturbine von ≥ 1.400 °C erfolgen.

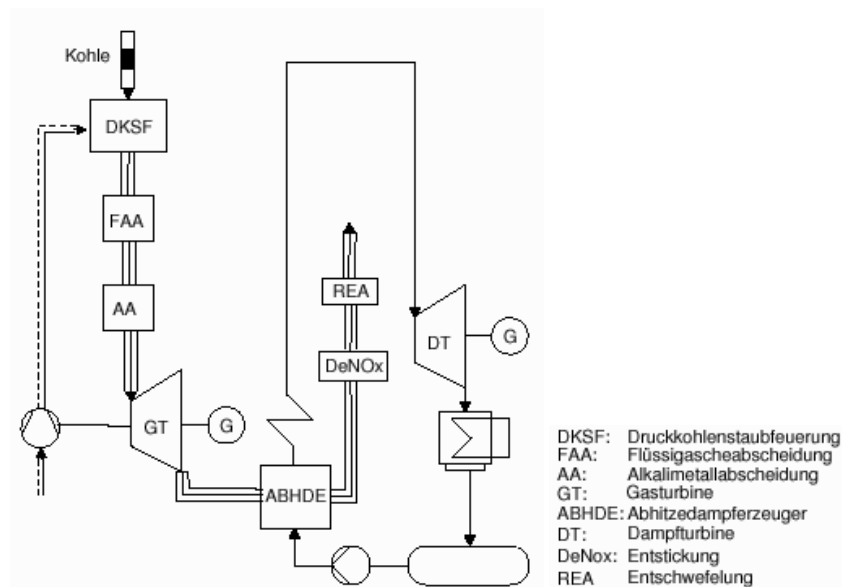


Abbildung 6: Vereinfachtes Verfahrensschaltbild eines Kombiprozesses mit Druckkohlenstaubfeuerung

Bisher existierte nur eine 1 MW_{th} Pilotanlage in Dorsten, die vornehmlich der Erprobung der Heißgasreinigung sowie der Messanalytik im technisch übertragbaren Maßstab diente. Ein Anlagenschema der DKSF-Pilotanlage in Dorsten ist in Abbildung 7 gegeben.

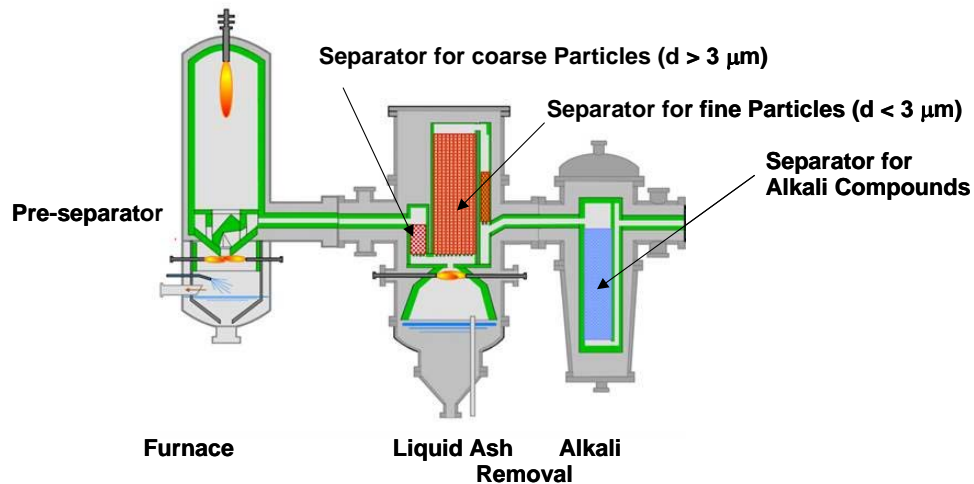


Abbildung 7: Anlagenschema der 1 MW_{th} DKSF-Pilotanlage in Dorsten

Die Aschepartikel, die bei diesen Temperaturen flüssig vorliegen, werden in einem speziellen, mehrstufigen Flüssigascheabscheider (FAA) abgereinigt. Im ersten Schritt durchströmt das Rauchgas von oben nach unten eine Schüttung aus Keramik kugeln. Damit ist eine Abscheidung von Partikeln größer 3 µm und ein Staubgehalt von 350 mg/Nm³ erreichbar. Die Keramiken sind einem ständigen Fluss der abgeschiedenen, flüssigen Schlacke ausgesetzt. Ausreichende Korrosionsbeständigkeit zeigen vor allem isostatisch gepreßte oder schmelzgegossene Keramiken, die neben einer geringen Porosität (insbesondere offene) auch einen hohen Anteil an Cr₂O₃ aufweisen. Da sich aber unter Betriebsbedingungen, vor allem in Verbindung mit Alkalien, leicht flüchtige, giftige Cr(VI)-Verbindungen (z.B. Na₂CrO₄) bilden [43], wurden chromfreie Keramiken auf Basis von Hafniumoxid entwickelt [44, 45, 46].

Eine Abscheidung von Partikeln kleiner 3 µm ist bei der DKSF mit Trägheitsabscheidern nicht möglich. Durch Niedertemperaturplasma-Effekte sind kleinere Flüssigaschepartikel in der DKSF positiv elektrisch geladen. Aufgrund elektrostatischer Abstoßung können die

kleinen Partikel nicht agglomerieren und in einem Trägheitsabscheider aus dem Rauchgas entfernt werden. Ihre Abscheidung erfolgt in zwei weiteren Reinigungsschritten unter Ausnutzung der elektrischen Eigenschaften. Zum einen wird das Rauchgas durch eine Schüttung aus Keramikpaarungen (Cr_2O_3 - und ZrO_2 -haltige Keramik) mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften (Elektronen- und Ionenleiter) geleitet. Zum anderen werden hinter dieser Schüttung SiC-Elektroden eingesetzt. Durch diese Maßnahmen kann der Partikelgehalt auf unter 10 mg/Nm^3 und die Partikelgröße auf kleiner $1 \text{ }\mu\text{m}$ abgesenkt werden.

Mittels verbesserter Einbindung in die vorhandene Schlacke und geeigneter Sorbentien (Gettermaterialien) soll das Rauchgas von gasförmigen Alkalimetallspezies gereinigt werden.

Aufgrund der theoretisch möglichen, hohen Gasturbineneintrittstemperatur besitzt der DKSF-Prozess ein hohes Wirkungsgradpotential. Wirkungsgrade von 53 % und höher werden hierbei für möglich gehalten. Weiterentwicklungen in der Gasturbinentechnik können bei dieser Schaltungsvariante direkt wirkungsgradsteigernd genutzt werden.

3 Hochttemperaturkorrosion in Gasturbinen

Hochttemperaturkorrosion in Gasturbinen kann einerseits durch das heiße Rauchgas selbst bzw. dessen gasförmige Bestandteile (gasinduziert) oder durch Ablagerungen von Partikeln aus dem Rauchgasstrom oder Kondensaten (belagsinduziert) verursacht werden. Im Falle gasinduzierter Korrosion bilden die Turbinenwerkstoffe mit gasförmigen Komponenten des Rauchgases thermodynamisch stabile Reaktionsprodukte, z.B. Oxide, Sulfide oder Sulfate. Im Falle belagsinduzierter Korrosion reagieren die Turbinenwerkstoffe mit Belägen, z.B. Alkali- und Erdalkalisulfate, die beim Entspannen des Rauchgases auf den Turbinenschaufeln kondensieren.

3.1 Korrosion durch heiße Gase

Da die Verbrennung vor der Gasturbine selbst bei einer vorgeschalteten Vergasungsstufe überstöchiometrisch, also mit Luftüberschuss, durchgeführt wird, herrschen bei Kombiprozessen in der Gasturbine immer oxidierende Bedingungen. Daher ist die Oxidation die wichtigste gasinduzierte Korrosionsreaktion in Gasturbinen.

Ein Metall M des Turbinenwerkstoffs oder einer Beschichtung, z.B. Chrom, Nickel, Kobalt, Aluminium, bildet mit dem Sauerstoff aus dem Rauchgas das entsprechende Oxid M_xO_y , wenn die Freie Enthalpie ΔG^0 der folgenden Reaktion negativ ist



und der Sauerstoffpartialdruck höher ist als

$$p_{O_2} \geq \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (2)$$

Eine Übersicht der Freien Standard-Bildungsenthalpien verschiedener, für Hochttemperatur-Werkstoffe relevante Oxide als Funktion der Temperatur und des entsprechenden Zersetzungsdrucks des Oxids findet sich in Form eines Ellingham/Richardson Diagramms z.B. bei Kofstad [47].

Neben der Oxidation spielt auch die Sulfidierung in Gasturbinen eine wichtige Rolle. Da fossile Brennstoffe immer Schwefel enthalten, der bei der Verbrennung freigesetzt wird, enthält das Rauchgas signifikante Mengen an SO_2/SO_3 . Wie das mit der Software FactSage und der FACT-Datenbank [48] berechnete Stabilitätsdiagramm des Systems Ni-S-O in

Abbildung 8 beispielhaft zeigt, bildet sich bei hohen Sauerstoff- und SO₃-Partialdrücken aus Nickel Nickelsulfat. Bei niedrigeren SO₃-Partialdrücken ist Nickeloxid stabil. Grundlegende Untersuchungen zur Reaktion von Nickel und Nickel-Chrom-Modelllegierungen in SO₂ und O₂/SO₂-Gemischen bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C finden sich in [49, 50, 51, 52, 53]

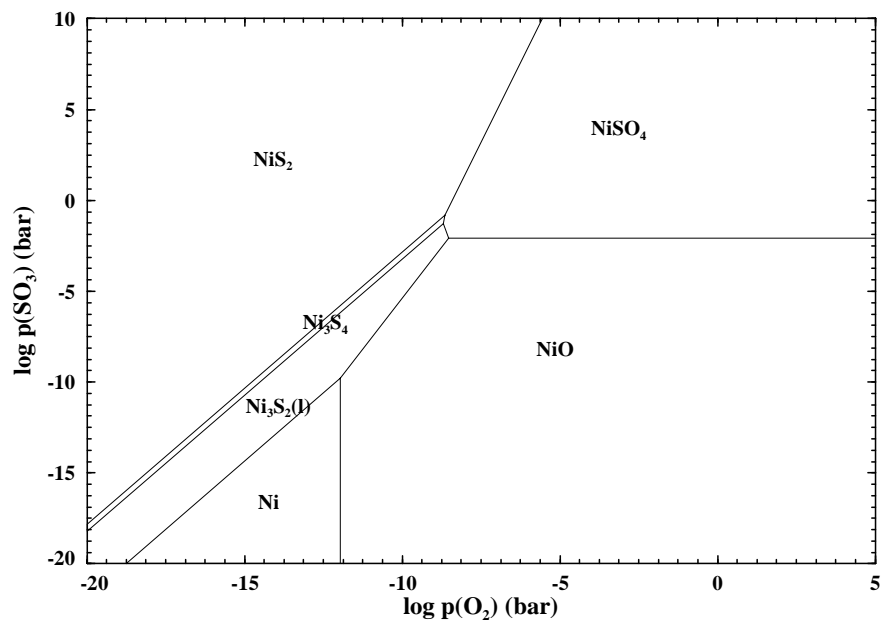


Abbildung 8: Stabilitätsdiagramm des Systems Ni-S-O bei 900 °C

Bei steigender Temperatur des Rauchgases nimmt der SO₃-Partialdruck gemäß der Gleichgewichtsreaktion



ab. Bei hohen Temperaturen (> 800 °C) liegt das Gleichgewicht der Dissoziationsreaktion fast vollständig auf der rechten Seite. Daher liegt der Schwefel im heißen Rauchgas vor Eintritt in die Gasturbine fast ausschließlich als SO₂ vor. Die Rückreaktion zu SO₃ gemäß der Gleichgewichtsreaktion 3 ist kinetisch gehemmt, so dass der Schwefel im Rauchgas am Turbinenausstritt immer noch zu über 95 % als SO₂ vorliegt [54].

3.2 Korrosion durch kondensierte Alkalisulfate

Alkalien, die bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe freigesetzt werden, bilden mit dem ebenfalls bei der Verbrennung freigesetzten Schwefel Alkalisulfate, die bei ausreichender Konzentration im Rauchgas auf den Turbinenschaufeln kondensieren können. Diese Kondensate sind für die Initiierung sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion notwendig. Anhand der thermodynamischen Stabilitätsbereiche der Alkalisulfate kann man die Betriebsbedingungen ermitteln, unter denen sich Alkalisulfate auf den Turbinenschaufeln bilden können. Abbildung 9 zeigt beispielhaft das mit FactSage und der FACT-Datenbank [48] berechnete Stabilitätsdiagramm des Systems Na-S-O bei 900 °C. Demnach sollte kondensiertes Natrium in Gasturbinen als Natriumsulfat vorliegen. Aus entsprechenden Berechnungen für das System K-S-O ergibt sich, dass Kaliumsulfat die stabile Verbindung in Gasturbinen ist. Die Randbedingungen für die Kondensation der Alkalisulfate werden in Kapitel 3.3 gesondert diskutiert.

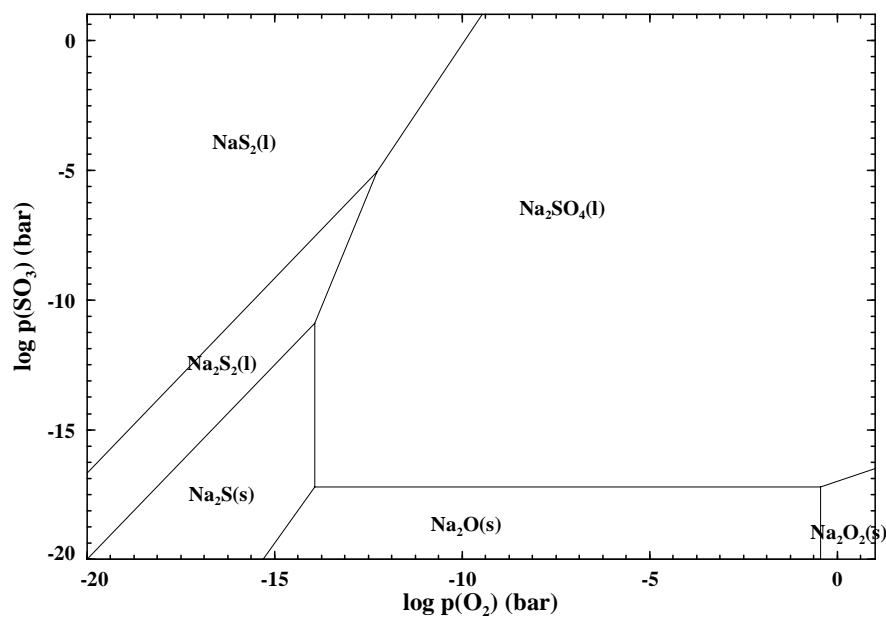


Abbildung 9: Stabilitätsdiagramm des Systems Na-S-O bei 900 °C

Für das Auftreten sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion ist letztlich die Bildung schmelzflüssiger Sulfate verantwortlich, so dass oberhalb des Schmelzpunktes von Na_2SO_4 (884 °C [55]) bzw. des $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Eutektikums (823 °C [55]) diese ausgeprägt stattfindet. Der typische Temperaturbereich für sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion ist ca. 600 bis 900 °C. Die obere Temperaturgrenze ergibt sich aus der Kondensationstemperatur der Alkalisulfate, die von der Rauchgaszusammensetzung abhängt. Die untere Temperaturgrenze ergibt sich aus der niedrigsten eutektischen Schmelztemperatur, die von der Zusammensetzung des Kondensats und des Werkstoffs abhängt. Bei Ni-Basislegierungen kann sich z.B. oberhalb von 671 °C eine eutektische Schmelze aus NiSO_4 und Na_2SO_4 bilden (vgl. Abbildung 10). In Co-haltigen Legierungen ist die entsprechende eutektische Schmelztemperatur 565 °C. Durch zusätzliche Komponenten im Belag oder Werkstoff können die Schmelzpunkte weiter erniedrigt werden.

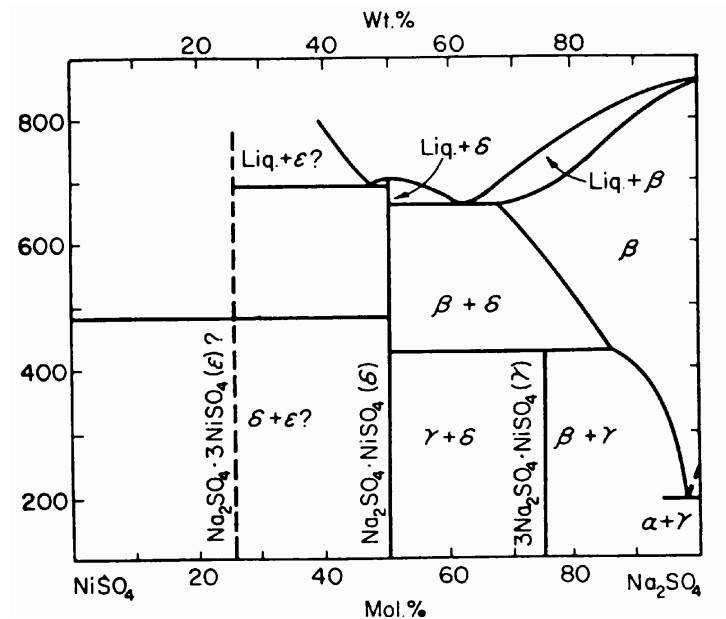


Abbildung 10: Phasendiagramm $\text{NiSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ [56]. Eutektikum bei 671 °C

Bei Ni-Basislegierungen kann das in der Oxidschicht enthaltene Nickeloxid in Abhängigkeit vom SO_3 -Partialdruck und der Na_2O -Aktivität nach zwei Mechanismen in Na_2SO_4 aufgelöst

werden (vgl. Abbildung 11). Bei Typ I Korrosion, auch basischer Aufschluss genannt, die bei hohen Temperaturen (800 – 950 °C) und niedrigen SO_3 -Partialdrücken und daher hohen Na_2O -Aktivitäten im Na_2SO_4 auftritt, ist entsprechend Reaktionsgleichung 4 NaNiO_2 , das sich in Na_2SO_4 löst, thermodynamisch stabil.

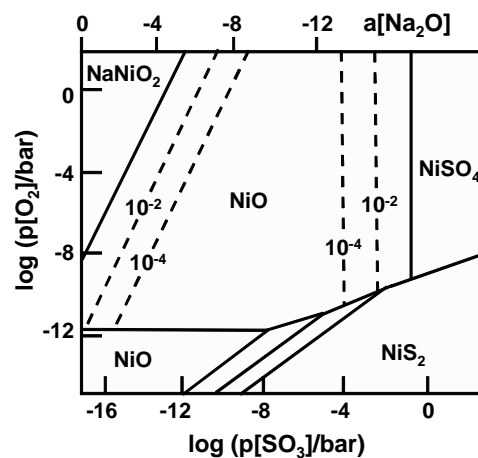
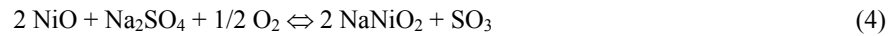
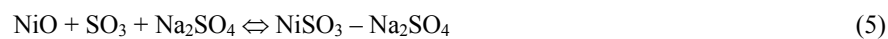


Abbildung 11: Stabilitätsbereiche im System Ni-Na-S-O bei 900 °C [47]

Bei Typ II Korrosion, auch saurer Aufschluss genannt, die bei niedrigeren Temperaturen (600 – 800 °C) und hohen SO_3 -Partialdrücken auftritt, ist entsprechend Reaktionsgleichung (5) NiSO_4 , das mit Na_2SO_4 ein niedrig schmelzendes Eutektikum bildet, thermodynamisch stabil.

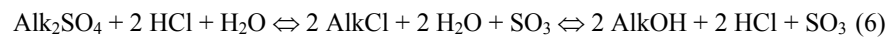


3.3 Randbedingungen für die Kondensation von Alkalisulfaten

Sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion an Gasturbinenwerkstoffen kann nur auftreten, wenn Alkalisulfate auf den Turbinenschaufeln kondensieren (vgl. Kapitel 3.2). Die Taupunkte der Alkalisulfate, also die jeweils höchste Temperatur, bei der gasförmige Alkaliverbindungen aus thermodynamischen Gründen als Sulfate kondensieren, können durch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen ermittelt werden [57, 58, 59]. Da diese Rechnungen aber nur thermodynamische Daten berücksichtigen, sind Aussagen zu kinetischen Aspekten, z.B. Kondensationsraten an unterschiedlichen Orten, nicht möglich.

Dazu sind zusätzliche CFD-Simulationen nötig. Da die Thermodynamik aber die Triebkraft für kinetische Prozesse ist, ergeben thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen wichtige Aussagen über Randbedingungen und Einflussgrößen der Sulfatkondensation.

Die Kondensationstemperaturen der Alkalisulfate hängen von der Zusammensetzung des Rauchgases und dem Druck in der Gasturbine ab. Dabei haben verschiedene Bestandteile des Rauchgases einen unterschiedlich starken Einfluss auf den Taupunkt. Gemäß Gleichgewichtsberechnungen liegen die Alkalien im Rauchgas hauptsächlich als Hydroxide und Chloride und zu einem geringeren Teil als Sulfate vor. Da die Sulfate den geringsten Dampfdruck dieser Verbindungen haben, kondensieren sie beim Abkühlen des heißen Rauchgases als erste aus. Folgendes Gleichgewicht ist demnach für das heiße Rauchgas relevant:



mit $\text{Alk} = \text{Na}, \text{K}$. In Abhängigkeit von der Temperatur liegen die Alkaliverbindungen gasförmig und/oder kondensiert vor. Es muss also z.B. im Falle der Sulfate auch noch ein Kondensationsgleichgewicht berücksichtigt werden



Abbildung 12 und Abbildung 13 zeigen den Einfluss der Alkalikonzentration im Rauchgas auf die Kondensationstemperaturen von Natrium- bzw. Kaliumsulfat in Abhängigkeit vom Druck des Rauchgases. Die betrachteten Alkalikonzentrationen liegen zwischen 100 ppm_{vol}, einem Wert, der selbst ohne Heißgasreinigung in einem kohlestämmigen Rauchgas nicht überschritten werden sollte, und 1 ppb_{vol}, einem Wert, der unterhalb der Anforderungen an ein „turbinenverträgliches“ Rauchgas [8] liegt. Die Konzentrationen der anderen Rauchgasbestandteile wurden konstant gehalten. Die Variation des Alkaligehalts hat einen großen Einfluss auf die Kondensationstemperaturen. Die Reduktion des Alkaligehalts um eine Größenordnung bewirkt im oberen ppm-Bereich eine Erniedrigung des Taupunktes um fast 200 K, im unteren ppb-Bereich um mehr als 50 K. Der Effekt ist bei höheren Drücken jeweils etwas größer als bei niedrigeren Drücken. Natrium- und Kaliumsulfat verhalten sich gleich, wobei die Kondensationstemperaturen von Kaliumsulfat etwas niedriger sind, weil Kaliumsulfat einen höheren Dampfdruck als Natriumsulfat hat. Die Schmelztemperatur, die

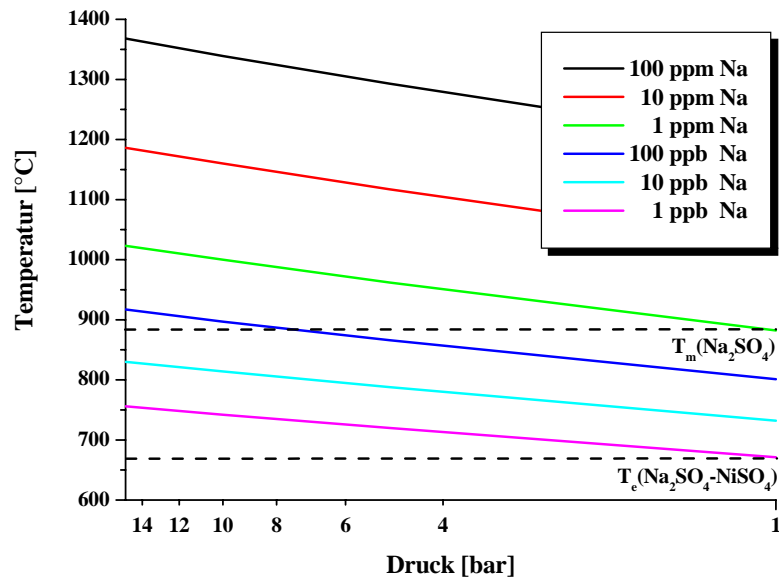


Abbildung 12: Einfluss des Alkaligehalts in einem Rauchgas mit 77 % N₂, 14 % CO₂, 6 % H₂O, 3 % O₂, 0,1 % SO₂ und 10 ppm_{vol} HCl auf den Taupunkt von Na₂SO₄

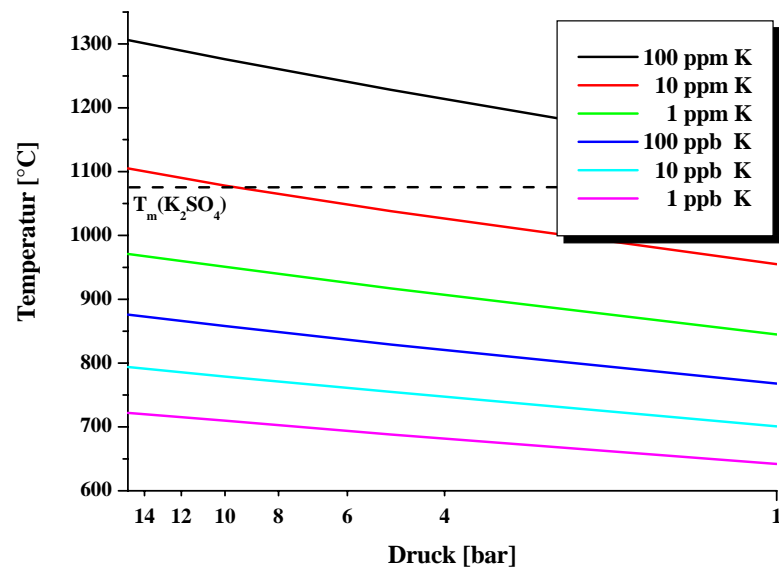


Abbildung 13: Einfluss des Alkaligehalts in einem Rauchgas mit 77 % N₂, 14 % CO₂, 6 % H₂O, 3 % O₂, 0,1 % SO₂ und 10 ppm_{vol} HCl auf den Taupunkt von K₂SO₄

für Typ I Korrosion relevant ist, wird im Falle von Natriumsulfat erst bei Konzentrationen im ppb-Bereich unterschritten, im Falle von Kaliumsulfat bereits bei 10 ppm. Unter den betrachteten Randbedingungen kondensiert Natriumsulfat immer oberhalb des Na_2SO_4 - NiSO_4 -Eutektikums, das für Typ II Korrosion relevant ist.

Abbildung 14 zeigt den Einfluss der Wasserdampfkonzentration im Rauchgas auf die Kondensationstemperatur von Natriumsulfat in Abhängigkeit vom Druck des Rauchgases. Die betrachteten Wasserdampfkonzentrationen liegen zwischen 6 % für eine Trockenkohle und 20 % für eine Kohle mit einem hohen Wassergehalt von ca. 50 %. Die Konzentrationen der anderen Rauchgasbestandteile wurden konstant gehalten. Die Erhöhung des Wasserdampfgehalts um 14 %-Punkte bewirkt eine Erhöhung der Kondensationstemperatur zwischen 17 und 20 K bei den betrachteten Randbedingungen. Wie man an Gleichgewicht 6 sieht, führt zwar eine Erhöhung der Wasserdampfkonzentration hauptsächlich zu einer Verschiebung des Gleichgewichts hin zum Hydroxid, sie führt aber auch zu einer Verschiebung vom Chlorid zum Sulfat, was wiederum die Erhöhung der Kondensationstemperatur bewirkt. Im Falle von Kalium ergibt sich eine Erhöhung von 15 bis 16 K.

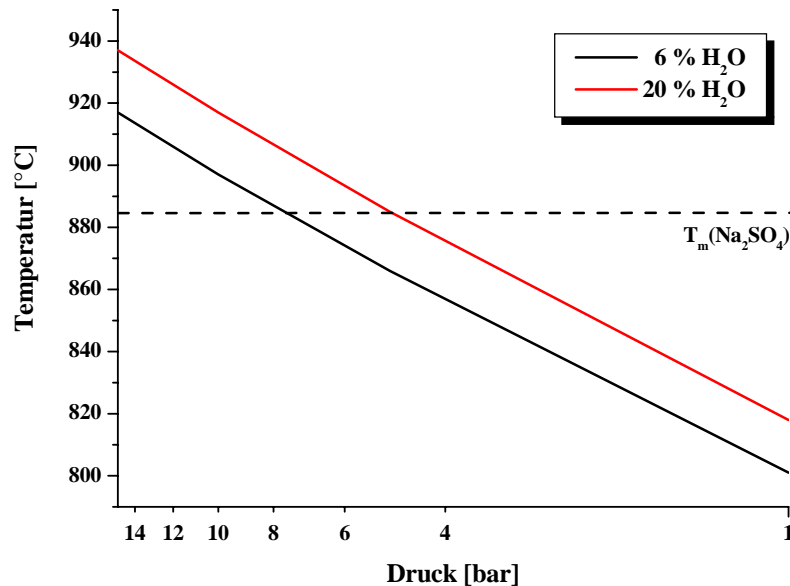


Abbildung 14: Einfluss des Feuchtegehalts in einem Rauchgas mit 77 % N_2 , 14 % CO_2 , 3 % O_2 , 0,1 % SO_2 , 10 ppm_{vol} HCl und je 0,1 ppm_{vol} Na und K auf den Taupunkt von Na_2SO_4

Abbildung 15 zeigt den Einfluss der Schwefelkonzentration im Rauchgas auf die Kondensationstemperatur von Natriumsulfat in Abhängigkeit vom Druck des Rauchgases. Die betrachteten Schwefeldioxidkonzentrationen liegen zwischen 1 % für eine schwefelreiche Kohle und 1 ppm_{vol} für ein stark entschwefeltes Rauchgas. Die Konzentrationen der anderen Rauchgasbestandteile wurden konstant gehalten. Wie aus Gleichgewicht 6 ersichtlich ist, führt eine Erhöhung der Schwefeldioxidkonzentration, die über das Gleichgewicht 3 auch eine Erhöhung der Schwefeltrioxidkonzentration bewirkt, zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zum Sulfat und damit zu einer Erhöhung der Kondensationstemperatur. Die Variation des Schwefelgehalts hat aber im betrachteten Konzentrationsbereich einen deutlich geringeren Einfluss als die Variation des Alkaliegehalts. Eine Verringerung der Schwefeldioxidkonzentration im Rauchgas um eine Größenordnung bewirkt nur eine Erniedrigung der Kondensationstemperatur von weniger als 40 K, sowohl für Natrium als auch für Kalium. In Rechnungen ohne Schwefel findet man unter sonst gleichen Randbedingungen die Kondensation fester Alkalikarbonate.

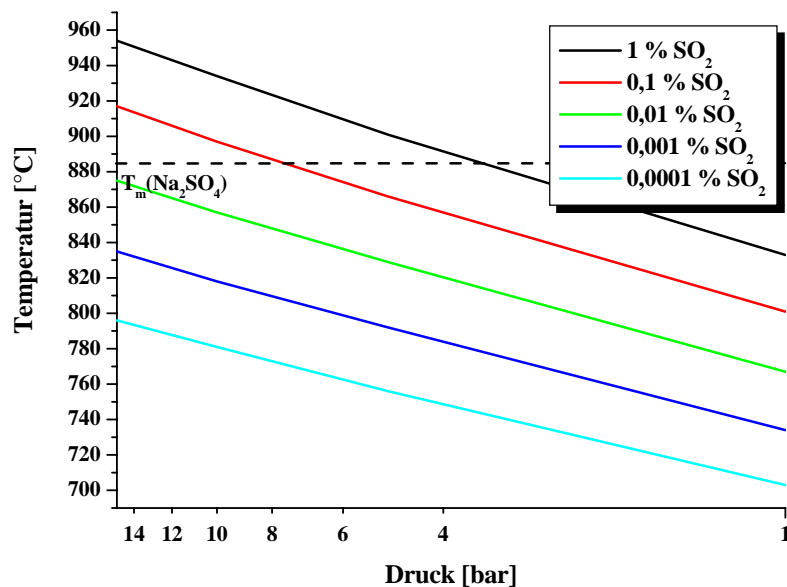


Abbildung 15: Einfluss des Schwefelgehalts in einem Rauchgas mit 77 % N₂, 14 % CO₂, 6 % H₂O, 3 % O₂, 10 ppm_{vol} HCl und je 0,1 ppm_{vol} Na und K auf den Taupunkt von Na₂SO₄

Abbildung 16 zeigt den Einfluss der Chlorkonzentration im Rauchgas auf die Kondensationstemperatur von Natriumsulfat in Abhängigkeit vom Druck des Rauchgases. Die betrachteten Chlorkonzentrationen liegen zwischen 0,1 % und 1 ppm_{vol}. Die Konzentrationen der anderen Rauchgasbestandteile wurden konstant gehalten. Wie man an Gleichgewicht 6 erkennt, führt eine Erhöhung der Chlorkonzentration zu einer Verschiebung des Gleichgewichts vom Sulfat zum Chlorid und damit zu einer Erniedrigung der Kondensationstemperatur der Sulfate. Die Variation des Chlorgehalts hat im betrachteten Konzentrationsbereich zwar einen deutlich geringeren Einfluss als die Variation des Alkaliegehalts aber einen größeren Einfluss als die Variation des Schwefelgehalts. Eine Erhöhung der Chlorkonzentration im Rauchgas um eine Größenordnung bewirkt eine Erniedrigung der Kondensationstemperatur von über 60 K bei niedrigen 1 bar und über 70 K bei 15 bar im Falle von Natrium. Im Falle von Kalium sind die Effekte etwas geringer. Auch bei den höchsten, hier betrachteten Chlorkonzentrationen tritt keine Kondensation von Alkalichloriden im für Gasturbinen relevanten Temperatur- und Druckbereich auf.

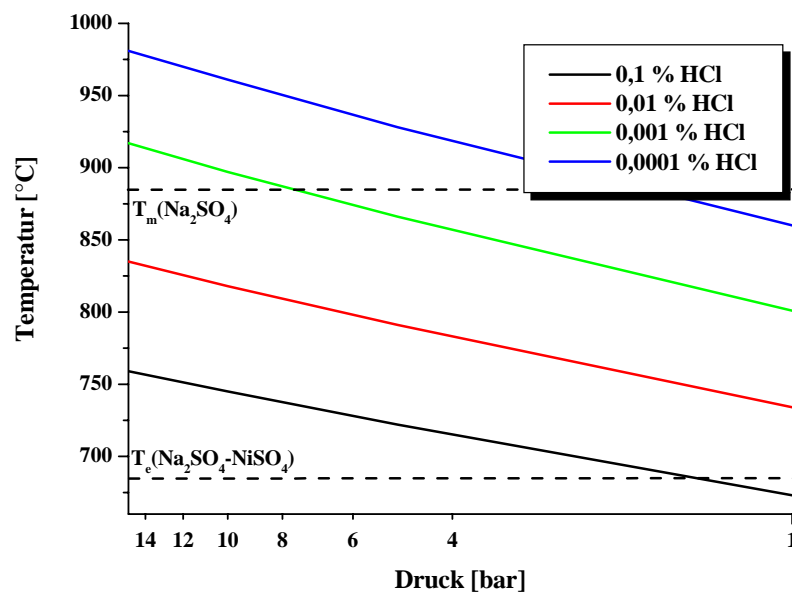


Abbildung 16: Einfluss des Chlorgehalts in einem Rauchgas mit 77 % N₂, 14 % CO₂, 6 % H₂O, 3 % O₂, 0,1 % SO₂ und je 0,1 ppm_{vol} Na und K auf den Taupunkt von Na₂SO₄

Wenn man die Betriebsparameter Druck und Temperatur für eine Gasturbine kennt, kann man für ein gegebenes Rauchgas anhand von Kondensationsrechnungen bestimmen, in welchen Bereichen mit kondensierten Alkalisulfaten zu rechnen ist. Daraus lässt sich dann unter Berücksichtigung der weiteren Randbedingungen für sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion (vgl. Kap. 3.2) ein Korrosionsrisiko für die entsprechenden Schaufelreihen abschätzen [59].

Zusammenfassend zeigen die Rechnungen, dass ein „turbinenverträgliches“ Gas, d.h. ein Gas, aus dem bei der Entspannung in der Gasturbine möglichst spät Alkalisulfate auskondensieren können, möglichst geringe Mengen Alkalien, Schwefel und Wasserdampf aber möglichst große Mengen Chlor enthalten sollte. Dabei hat die Alkalikonzentration den größten Einfluss auf die Kondensationstemperaturen der Alkalisulfate. Die deutlichen Einflüsse der anderen Rauchgaskomponenten zeigen aber auch, dass eine Definition des Rauchgases als „turbinenverträglich“ nicht alleine über die Limitierung des Alkaligehalts sinnvoll ist. Die Anforderungen an die Gasreinheit sollten vielmehr eine Kombination der Grenzwerte für unterschiedliche Spurstoffe sein.

4 Online Analyse von Alkalien in heißen Gasen

Der Quantifizierung von Alkalien in heißen Gasen kommt eine hohe Bedeutung zu, da die Alkalikonzentration im Heißgas einen entscheidenden Einfluss auf die Kondensation von Alkaliverbindungen bei der Expansion in der Gasturbine und damit möglicher Schädigung durch Korrosion und Erosion hat. Man muss überprüfen können, ob die vorgegebenen Grenzwerte für Alkalien im Heißgas eingehalten werden. Vor allem beim Einsatz von Sorptionsmaterialien für Alkalien spielt neben der maximalen Aufnahmefähigkeit der Sorbentien die erreichbare Gasreinheit eine entscheidende Rolle. Weiterhin ist es wichtig, die freigesetzte Menge an Alkalien bei der thermischen Umwandlung der Brennstoffe zu quantifizieren, um entweder eine unterkritische Alkalikonzentration im Heißgas nachzuweisen oder den notwendigen Sorptionsmittelbedarf abschätzen zu können. Da große Mengen gasförmiger Alkaliverbindungen beim Abkühlen des Heißgases kondensieren, ist im Gegensatz zu nicht kondensierbaren Gasbestandteilen wie z.B. SO_2 oder HCl eine Bestimmung der Alkalikonzentration im abgekühlten Gas nicht möglich.

In Untersuchungen zur Alkalisorption wurde häufig die mittlere Alkalikonzentration im Heißgas indirekt bestimmt. Dazu wurde nach dem Versuch entweder die Menge der im Sorptionsmittel gebundenen Alkalien [z.B. 139] oder der in einer Kondensationsstrecke angefallenen Alkalien [z.B. 125, 143] bestimmt. Im ersten Fall ergibt sich die mittlere Alkalikonzentration im Gas aus der Differenz zwischen Alkalimenge vor der Sorption und der zurückgehaltenen Menge an Alkalien dividiert durch den gesamten Gasfluss während des Versuchs. Im zweiten Fall ergibt sich die mittlere Alkalikonzentration im Gas direkt durch Division der Menge kondensierter Alkalien durch die Gesamtmenge an Gas. Der Nachteil beider Verfahren zur Quantifizierung der Alkalien im Heißgas liegt darin, dass die Alkalikonzentration nur integral erfasst wird. Prozessbedingte Schwankungen der Alkalikonzentration können so nicht erfasst werden. Außerdem ist eine Bestimmung der im Heißgas vorliegenden Alkaliverbindungen nicht möglich.

Aus den beschriebenen Gründen ist eine online Analyse der Alkaliverbindungen im Heißgas nötig. Die in der Literatur verwendeten Methoden zur online Analyse der Alkaliverbindungen sind in der Regel entweder optische oder massenspektrometrische Messmethoden.

4.1 Optische Spektroskopie

Optische Methoden basieren entweder auf Absorption oder Streuung von (Licht-)Strahlen. Im Falle der Absorption kann sowohl das absorbierte als auch das nicht absorbierte Licht detektiert werden. Alternativ können auch andere Effekte, die durch die Absorption auftreten, detektiert werden, z.B. Emissionen von angeregten Molekülen. In allen Fällen ist eine Kalibrierung der Messsignale unter definierten Bedingungen notwendig. Eine allgemeine Einführung in optische Messmethoden für Verbrennungsumgebungen findet man z.B. in [60, 61, 62, 63, 64].

Alkalien können relativ leicht mittels optischer Messmethoden detektiert werden, da einige der spezifischen Wellenlängen im sichtbaren Bereich liegen. Es können sowohl konventionelle Lichtquellen als auch Laser verwendet werden, wobei Laser aufgrund ihrer höheren Energiedichte für Messungen an druckaufgeladenen und Partikel beladenen Rauchgasen meistens besser geeignet sind. Außerdem erlaubt die Monochromatizität eines Lasers eine sehr spezifische Anregung der Gasmoleküle.

4.1.1 Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)

Mittels TDLAS kann Kalium anhand seiner Spektrallinien bei 769,9 und 766,5 nm in Rauchgasen detektiert werden [65, 66]. Die Methode ist schnell, robust und kompakt und erlaubt Absolutmessungen ohne Kalibrierung. Abbildung 17 zeigt schematisch den Versuchsaufbau für in-situ, online Messungen mit TDLAS.

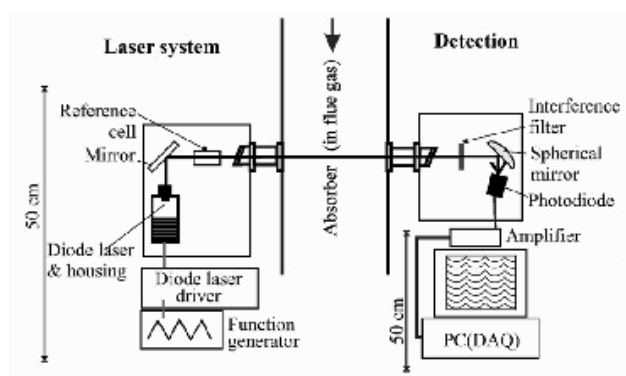


Abbildung 17: Schema des Versuchsaufbaus für TDLAS-Messungen

Wichtigster Bestandteil des Messaufbaus ist der Diodenlaser. Der Laserstrahl wird mittels Spiegel und Linsen durch die Absorptionsstrecke hindurch in den Detektor geleitet. Mit Hilfe eines Frequenzgenerators wird der Laser mit einer Wiederholungsrate im kHz-Bereich moduliert. Der Detektor besteht aus einer Silizium-Photodiode. Ein Teil des Laserstrahls wird durch eine Niederdruck-Quarzzelle, die nur Metaldampf enthält, geleitet, um die entsprechende Spektrallinie einzustellen. Das Referenzsignal aus dieser Zelle wird mittels eines separaten Detektors detektiert. Der gemessene Photostrom wird verstärkt und über einen A/D-Wandler auf einem Computer gespeichert. Bei einer Mittelung über ca. 100 Messungen wird eine zeitliche Auflösung von 1 - 2 Sekunden erreicht.

TDLAS wurde in Kraftwerken bisher hauptsächlich zur Analyse nichtmetallischer Komponenten (O_2 , H_2O , CO_2 , CH_4) verwendet. Kalium wurde erfolgreich im Rauchgas der atmosphärischen (250 kW) und der druckaufgeladenen (1 MW, 12 bar) Kohlenstaubfeuerung in Dorsten gemessen [66]. Dabei wurde gleichzeitig die Sauerstoffkonzentration im Rauchgas bestimmt. In der atmosphärischen Anlage wurden Kaliumkonzentrationen zwischen 50 ng/m^3 und 30 µg/m^3 gemessen. In der druckaufgeladenen Anlage waren es 20 ng/m^3 bis $1,5 \text{ µg/m}^3$. Die erreichte Nachweisgrenze an der atmosphärischen Anlage lag bei 10^7 Atomen/cm^3 , was 10 ng/m^3 bzw. 7,5 pptw entspricht. Eine Druckerhöhung führt aber zu einer geringeren Empfindlichkeit.

4.1.2 Flammenatommmissions- und -absorptionsspektroskopie (FAES, FAAS)

Bei diesem auch Flammenphotometrie genannten Verfahren wird das zu untersuchende Gas in eine Flamme (H_2 -, Acetylen- oder Propylen-Brenner) geleitet. Zur Vermeidung von Kondensation müssen die Leitungen bis zum Brenner beheizt sein. Ein großes Problem stellt das Material der Leitungen dar, das möglichst wenig mit Alkalien reagieren sollte. In der Brennerflamme werden die Alkaliverbindungen thermisch zersetzt. Die Alkaliatome können dann mittels Atomemmissions- (AES) oder -absorptionsspektroskopie (AAS) detektiert werden. Abbildung 18 zeigt den schematischen Aufbau für Messungen mit direkter Probennahme aus dem heißen Rauchgas. Die Kalibrierung erfolgt durch Vernebeln wässriger Lösungen mit bekanntem Salzgehalt in die Flamme.

Ein Flammenphotometer des beschriebenen Typs ist der Ames Analysator [67]. Bei diesem wird mit einer keramischen Sonde ein kleiner Teilstrom (ca. 10 l/min) aus dem Rauchgas entnommen und über eine auf Prozesstemperatur beheizte Leitung in die Flamme geleitet. Der

Detektor besteht bei diesem System aus zwei Spektrometern mit Photomultiplier. Die Wellenlänge der entsprechenden Spektrallinien wird anhand einer Referenzlampe eingestellt. Teilweise wird auch das Streulicht eines Monochromators mittels Multikanalanalysators detektiert.

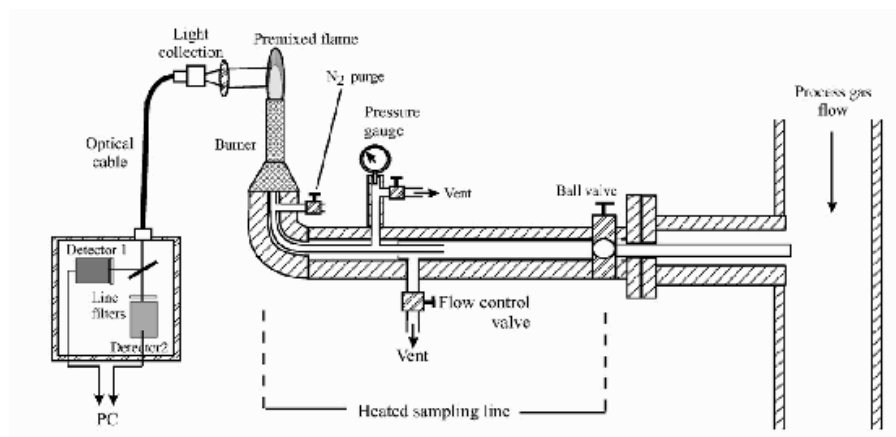


Abbildung 18: Flammenphotometrie mit direkter Probennahme aus dem Rauchgas

Eine Weiterentwicklung ist der sogenannte Fibre Optic Alkali Monitor (FOAM), der einen Lichtleiter aus Glasfaser, eine Photodiode als Detektor und eine Untergrundkorrektur hat [68]. Bei dieser Methode wird das zu analysierende Gas in eine Stickoxid/Acetylen-Flamme geleitet. Das emittierte Licht wird auf ein Glasfaserbündel fokussiert, welches das Licht in zwei Detektorkanäle leitet. Nach einer Vorfilterung mit Glasfiltern zur Minimierung von Flammeneffekten wird in jedem Kanal der Lichtstrahl aufgeteilt. Aus einem Teil wird mittels Interferenz-Filter die zu messende Alkali-Spektrallinie isoliert und mittels Siliziumdiode detektiert. Der andere Teilstrahl wird in einem separaten Kanal zur Untergrundkorrektur analysiert. Mit dem FOAM-System wurden am Ausgang einer mit einem Kohle-Wasser-Slurry gefeuerten Druckbrennkammer bei 1090-1370 °C Alkalikonzentrationen zwischen 0,8 und 24 ppm gemessen. Für die Kalibrierung wurden Salzlösungen mittels Ultraschall in ein beheiztes Quarzrohr vernebelt.

4.1.3 Plasma Excited Atomic Resonance Line Spectroscopy (PEARLS)

Der PEARLS-Alkali-Analysator wurde für Alkalimessungen in Verbrennungsanlagen vom Labor- bis zum Industriemaßstab entwickelt [69, 70]. Bei dieser Methode werden ca. 5 l/min Rauchgas über eine kurze, auf 850-900 °C elektrisch geheizte Inconel-Leitung in ein Stickstoffplasma gemischt, welches das Gas auf 2100-2500 °C aufheizt. Abbildung 19 zeigt schematisch den Messaufbau. Im Plasma dissoziieren die Alkaliverbindungen und werden mittels AAS anhand ihrer Spektrallinien (589 nm für Na und 766,5 nm für K) detektiert. Für die Detektion werden eine Wolframlampe und ein Monochromator verwendet. Die Kalibrierung erfolgt durch Sublimation fester Alkalichloride in Stickstoff als Trägergas.

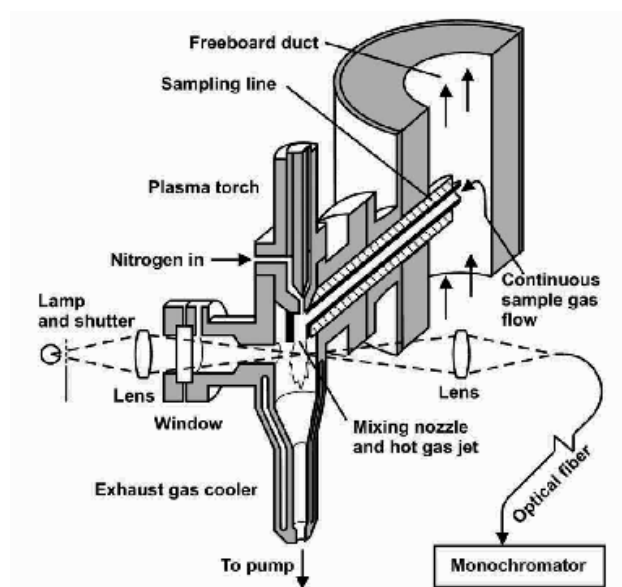


Abbildung 19: PEARLS-Alkali-Analysator

Der PEARLS-Analysator misst sowohl gasförmige Alkaliverbindungen als auch kondensierte Alkaliverbindungen in Partikeln $< 15\mu\text{m}$. Nur Partikel $< 15\mu\text{m}$ können während der Verweilzeit von ca. $60\mu\text{s}$ in der Mischdüse ausreichend aufgeheizt werden. Eine Unterscheidung gasförmiger und kondensierter Alkalien ist nicht möglich. Schlackeablagerungen in der Mischdüse können nach einigen Stunden Messzeit die Messung stören.

Unter Druckbedingungen ist die Lebenszeit der Anode der Plasmalanze auf ca. 5 Stunden begrenzt. Bei Atmosphärendruck stellt die Erosion der Anode aber kein Problem dar.

4.1.4 Excimer Laser Induced Fragmentation Fluorescence (ELIF)

Die ELIF-Methode wurde zur optischen in-situ Messung gasförmiger Alkaliverbindungen in Rauchgasen aus Verbrennungen und Vergasungen entwickelt. Sie wurde erfolgreich an Labor- bzw. Technikumsanlagen [71, 72, 73, 74] und Pilotanlagen [75] getestet. Dabei waren die Rauchgase teilweise druckaufgeladen und enthielten große Mengen Flugasche.

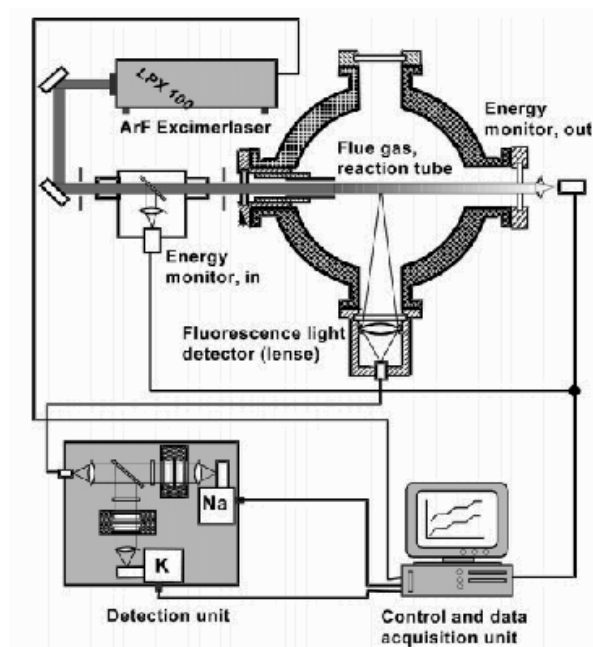


Abbildung 20: Experimenteller Aufbau für ELIF-Messungen

Abbildung 20 zeigt ein Schema des Messaufbaus für ELIF-Messungen. Mit Hilfe von gepulstem (6,4 Hz) ArF-Excimer-Laserlicht mit einer Wellenlänge von 193 nm werden Alkaliverbindungen photofragmentiert und gleichzeitig die Alkaliatome angeregt. Die Fluoreszenz der angeregten Alkalien $\text{Na}(3^2\text{P})$ und $\text{K}(4^2\text{P})$ liegt mit 589 nm für Natrium und 768 nm für Kalium im sichtbaren Bereich und wird mit zwei Photoverstärkern detektiert. Da

die Energiedichte im Bereich weniger mJ/cm^2 liegt, werden nur gasförmige Alkalichloride und -hydroxide gemessen. Sulfate können nur mit höherer Energiedichte oder kürzerer Wellenlänge fragmentiert und angeregt werden. In diesem Fall würden aber auch Aerosole verdampft, so dass keine eindeutige Messung gasförmiger Alkaliverbindungen mehr möglich ist. Die Fenster im Rauchgaskanal bestehen aus Suprasil Quarzglas, weil dieses für das kurzwellige UV-Laserlicht ausreichend durchlässig und außerdem temperaturbeständig ist. Zum Schutz vor Flugasche werden die Gläser von innen mit Stickstoff gespült. Das Laserlicht, das den Rauchgaskanal auf der gegenüberliegenden Seite wieder verlässt, wird gemessen, um die effektive Intensität des Laserstrahls im Rauchgas bestimmen zu können. Das Fluoreszenzlicht wird mittels Glasfaser vom Fenster im Rauchgaskanal zum Detektor geleitet.

4.2 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Methoden sind in der Spuren- und Ultrapurenanalyse weit verbreitet. Bei der Massenspektrometrie werden in der Regel gasförmige Moleküle ionisiert, im elektrischen Feld beschleunigt und anschließend nach ihrer spezifischen Ladung (Verhältnis aus Masse zu Ladung) getrennt und detektiert. Die Ionisierung kann zum Beispiel thermisch, durch Elektronenstoß (electron impact, EI), Plasma oder Laser erfolgen.

4.2.1 Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS)

Die Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) eignet sich nicht zur Analyse von Prozessgasen. Mit dieser Methode wurden aber die Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohlenaschen [76, 77] und das Rückhaltevermögen für Alkalien von Schlacken und Sorbentien [78, 79, 80] untersucht.

Mit der KEMS ist es möglich, durch Verdampfungsuntersuchungen chemische Gleichgewichte zwischen einer kondensierten Phase und der zugehörigen Gasphase zu untersuchen [81, 82]. Die in der Gasphase über einer Probe vorliegenden Atome und Moleküle können hierbei identifiziert sowie quantitativ analysiert werden. Mit Hilfe der KEMS lassen sich Gleichgewichtspartialdrücke von etwa 10^{-4} bis 10 Pa bestimmen, aus denen sich thermodynamische Daten der Gasphase und der kondensierten Phase wie z.B. die Partialdrücke von Molekülen oder die chemischen Aktivitäten berechnen lassen.

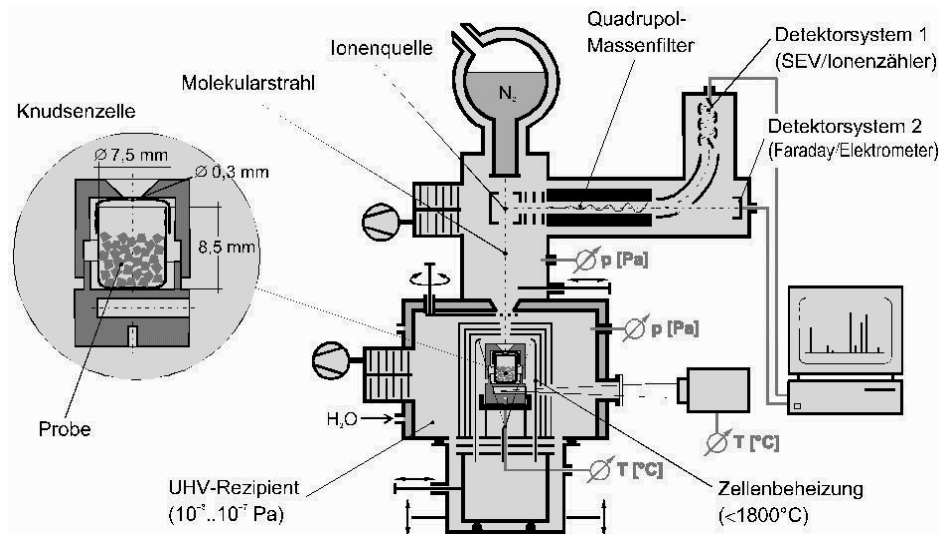


Abbildung 21: Schema der KEMS

Der prinzipielle Aufbau des Systems Massenspektrometer mit Knudsenzelle ist in Abbildung 21 schematisch dargestellt. Die zu untersuchende Probe befindet sich für die Verdampfungsmessung in einer Knudsenzelle. Dabei handelt es sich um einen Tiegel mit einer Bohrung, aus der ein Molekularstrahl in Richtung des Analysatorsystems austreten kann. Tiegelmateriale und Probe dürfen dabei keinerlei Wechselwirkung zeigen. Für die Tiegelöffnung gelten mehrere Bedingungen. Die Öffnung muss einerseits so groß sein, dass der Molekularstrahl genügend Teilchen für eine sichere quantitative Analyse enthält, andererseits muss die Öffnung aber auch klein genug sein, damit sich die Knudsenzelle praktisch wie ein geschlossenes System verhält. Nur dann herrscht in der Zelle thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Gasphase und Probenmaterial.

Für quantitative Untersuchungen muss die Knudsenbedingung erfüllt sein, d.h. es muss eine molekulare Strömung aus der Knudsenzelle austreten. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle in der Gasphase groß gegenüber dem Tiegeldurchmesser ist [83]. Das Verhältnis der mittleren freien Weglänge zum Tiegeldurchmesser bezeichnet man als Knudsenzahl, die deutlich größer als eins sein sollte.

Die Knudsenzelle befindet sich in einer Wolframaußenzelle, die im Sockel eine Bohrung besitzt, über die mit einem Strahlungspyrometer die Temperatur erfasst wird. Über ein

Thermoelement am Boden der Wolframzelle besteht eine zweite Möglichkeit der Temperaturerfassung. Die Zellenheizung besteht aus einem Wolframdraht, der gegenüber dem Rezipienten durch Tantalbleche abgeschirmt ist. Zusätzlich besitzt der Rezipient eine Wasserkühlung.

Der aus der Knudsenzelle austretende Molekularstrahl gelangt durch eine Blende in die Ionenquelle wo ein Teil der Atome mittels Elektronenstoß ionisiert wird. Die hierfür erforderlichen Elektronen werden von einer Wolfram-Kathode emittiert und mittels einer Potentialdifferenz senkrecht zum Molekularstrahl beschleunigt (cross beam). Die nicht ionisierten Spezies kondensieren an der Kühlfalle, die ionisierten Spezies werden in Richtung des Massenfilters beschleunigt und dort entsprechend ihres Masse zu Ladungs-Verhältnisses getrennt. In Abbildung 21 ist ein Quadrupol Massenfilter skizziert. Die durchgelassenen Ionen werden über ein Detektorsystem (Sekundärelektronen-vervielfacher oder Farraday-auffänger) registriert.

4.2.2 Surface Ionisation (SI)

Der in Abbildung 22 dargestellte SI-Detektor wurde eigens für die online Analyse von gasförmigen und kondensierten, partikulären Alkalien in Vergaser- oder Verbrennungsgasen entwickelt. Im Labor wurden bei Drücken bis 12 bar und Temperaturen bis 1200 °C sowohl die Freisetzung von Alkalien gemessen als auch deren Einbindung in Sorbentien untersucht. [84, 85, 86, 87, 88, 89]. Der Analysator kann entweder mit der in Abbildung 22 gezeigten, beheizbaren (max. 800 – 900 °C) Sonde aus Edelstahl an eine Anlage angeflanscht werden oder direkt in den Heißgasstrom eingebaut werden. Der Aufbau mit Sonde und Flansch hat dabei den Vorteil, dass die Bedingungen am Analysator selbst genau eingestellt werden können und dadurch stabilere Messungen möglich sind.

In Abhängigkeit von der Alkalikonzentration und der gewünschten Signalstärke können bis zu 5 l/min Heißgas analysiert werden. Im Alkalianalysator werden die Alkaliverbindungen an der Oberfläche eines heißen Filaments aus Platindraht ionisiert. Das Filament, das zwischen zwei Elektroden angebracht ist, wird auf ca. 1200 °C aufgeheizt. Es liegt ein Potential von +500 V an, damit alle Alkali-Kationen, die durch Auftreffen auf das Filament gebildet werden, abgestoßen werden. Der Ionensammler, der sich in unmittelbarer Nähe des Filaments befindet, ist über einen Verstärker geerdet. Der am Ionensammler gemessene Strom ist proportional zur Alkalikonzentration (Gas und Partikel) im Gas. Die Messrate ist 1 Hz, die

Nachweisgrenze ca. 1 ppb. Der Analysator wird durch Verdampfung bekannter Mengen Alkalichloride kalibriert.

Die Ionisierungsenergie von Natrium ist 5,14 eV, die von Kalium ist 4,34 eV. Das Platinfilament liefert eine Ionisierungsenergie von 5,5 eV, so dass beide Alkalien ionisiert werden, Kalium zu fast 100 % und Natrium zu 90 %. Eine Unterscheidung der Alkalien ist mit einem Platinfilament nicht möglich, so dass immer die Summe der Alkalien gemessen wird.

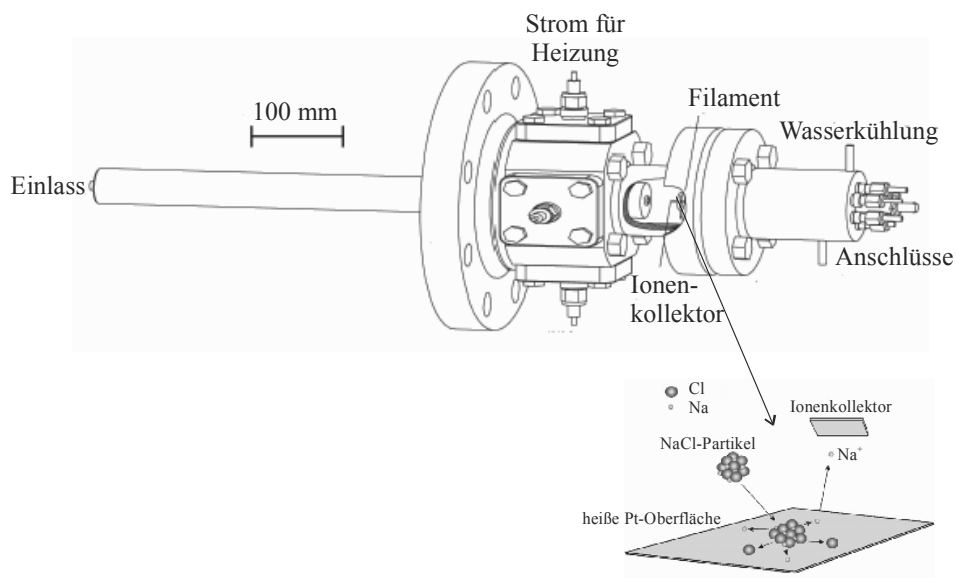


Abbildung 22: Aufbau und Messprinzip des SI-Detektors

4.2.3 Hochdruck-Massenspektrometrie (HDMS)

Die Hochdruck-Massenspektrometrie (HDMS) bzw. Molekularstrahl-Massenspektrometrie (molecular beam mass spectrometry, MBMS) wurde für die Heißgasanalyse in Grundlagenuntersuchungen an Flammen und in Durchflussreaktoren zur Verbrennung und Vergasung entwickelt und eingesetzt [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98]. Mittels HDMS können Alkaliverbindungen in heißen Gasen in Echtzeit, online spezifiziert werden. Der große Vorteil der MBMS ist die Freistrahlexpansion des Heißgases mit anschließender Ausbildung eines Molekularstrahls, wodurch chemische Reaktionen und Kondensation von

Gasbestandteilen verhindert werden und das Gas in seiner aktuellen Zusammensetzung analysiert werden kann. Die Empfindlichkeit liegt im unteren ppb-Bereich.

Das generelle Funktionsprinzip eines HDMS ist im Funktionsschema in Abbildung 23 dargestellt. Es zeigt die drei Vakuumkammern (Kantrowitz-Anordnung [99, 100]) mit den unterschiedlichen Druckbereichen und den Analysator. Die Frontöffnung (\varnothing 0,2 - 0,5 mm) wird bei den Versuchen direkt in das zu untersuchende Gas positioniert. Durch das Vakuum in der ersten Kammer ($\sim 10^{-1}$ mbar) wird das Gas in das HDMS gesaugt. Übersteigt das Verhältnis zwischen Gasdruck und Druck in der ersten Kammer (P_0/P_1) einen Wert von 2,1, so beträgt die Gasgeschwindigkeit am Austritt der Frontöffnung Mach 1. Stromabwärts im Innern des HDMS bildet sich eine Überschallströmung aus. Diese Art der Expansion wird Freistrahlexpansion genannt. Sie ist die Grundlage für die Erzeugung eines Molekularstrahls im HDMS.

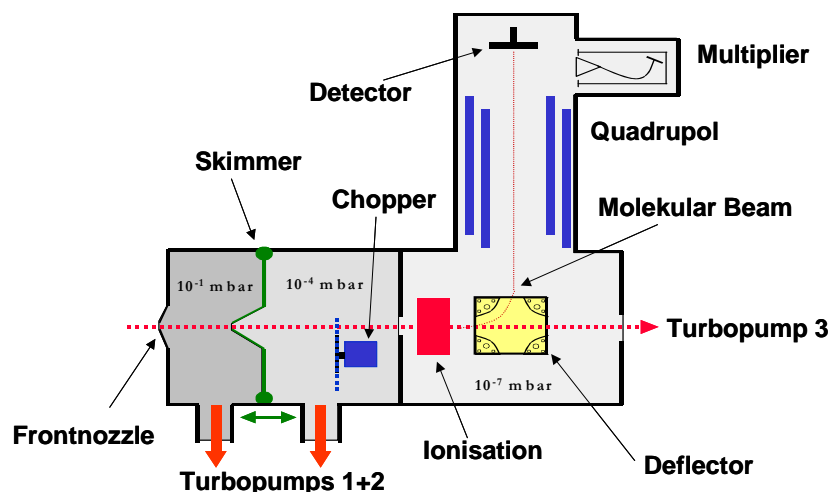


Abbildung 23: Funktionsschema HDMS

Abbildung 24 zeigt die komplexen Eigenschaften einer Freistrahlexpansion unter Kontinuumsbedingungen. Wie bereits erwähnt, wird das eintretende Gas schlagartig expandiert. Damit steigt die Machzahl M und der Druck im Kern der Strömung fällt stark ab. Das Gas expandiert dabei unabhängig vom Kammerdruck, da aufgrund der hohen Machzahlen keine Informationen stromaufwärts transportiert werden können (Informationen

können sich nur mit Schallgeschwindigkeit ausbreiten, das Gas bewegt sich schneller). Daher 'überexpandiert' das Gas, d.h. der Druck im Innern der Strömung wird im Verlauf der Expansion niedriger als der Kammerdruck außerhalb der Strömung. Das Gas muss sich nun dem höheren Kammerdruck anpassen, wodurch ein System von Schockwellen entsteht, dem Bogenschock zu den Seiten und der Mach'schen Scheibe senkrecht zur Mittelachse. Schockwellen können die Richtung einer Überschallströmung ändern bzw. die Machzahl zu Werten $M < 1$ verringern, wenn eine Änderung der Strömungsrichtung nicht ausreicht, um den Druck des Gasstroms dem Umgebungsdruck anzugleichen. In dem Moment, in dem die Machzahl einen Wert kleiner eins annimmt, passt sich der Gasstrom schlagartig den Umgebungsbedingungen in der Kammer an. Die Position der Mach'schen Scheibe wurde von Bier und Hagena [80101] bestimmt und besitzt für alle Gase den gleichen Wert.

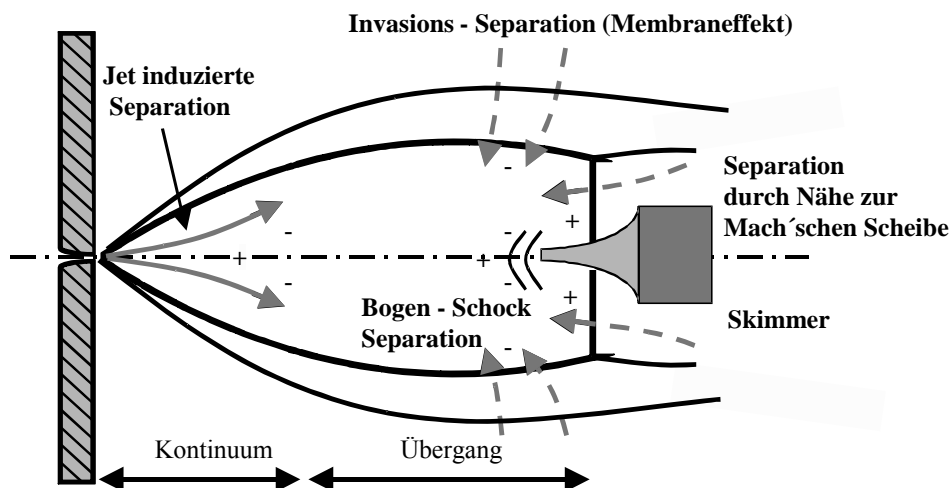


Abbildung 24: Schockstruktur bei der Freistrahlexpansion und Extraktion eines Teils der Strömung mit Hilfe eines Skimmers

Liegt das Verhältnis P_0/P_1 im Bereich 10^4 oder größer, so ist der Kern der Expansion, umrandet von dem System aus Schockwellen, isentrop [102, 103] und absolut unabhängig vom Druck der ersten Kammer, da der Überschallstrom keine Kenntnis von der Existenz der Schockwellen besitzt.. Diffusionseffekte sowie Reibungsverluste und Wärmetransporte der Strömung in Verbindung mit der Umgebung in der ersten Kammer werden dadurch

weitgehend ausgeschlossen [104]. Die adiabatische Expansion des Gasstroms nach dem Eintritt in die erste Kammer führt zum Abkühlen der Gasspezies, wobei die Spezies in ihrem derzeitigen Zustand eingefroren werden [92].

Temperatur, Druck, Dichte und damit die Kollisionsfrequenz der Moleküle fallen mit steigender Entfernung zur Düse stark ab. An einem bestimmten Punkt während der Expansion ist die Dichte des Gases so weit abgesunken, dass die Kollisionsfrequenz der Moleküle nicht mehr ausreicht, Kontinuumsfluss beizubehalten. An dieser Stelle beginnt der Übergang zu freiem Molekularfluss [102, 103, 105, 106]. Die Dichte der Teilchen nimmt auch nach dem Beginn des Übergangs von Kontinuums- zu Molekularfluss weiterhin ab [107]. Die Geschwindigkeiten der Teilchen gleichen sich sowohl axial als auch radial zur Strömungsrichtung mehr und mehr an, bis sie schließlich alle praktisch die gleiche Geschwindigkeit besitzen. Dieser Zustand der Teilchen wird als Einfrieren bezeichnet.

In Abbildung 24 sind zusätzlich einige Separationseffekte gezeigt, die bei einer Freistrahlexpansion auftreten [105, 108]. Auf Bogenschock [109, 110], Invasionsdiffusion und Einfluss der Mach'schen Scheibe wurde bereits eingegangen. Eine besondere Stellung nimmt die Strahl (Jet) induzierte Separation ein. Sie ist besonders stark in der Nähe des Düsenausgangs [103]. Sie beruht darauf, dass leichte Moleküle nach außen wandern, während sich schwere Moleküle auf der Mittelachse aufkonzentrieren [105, 106, 107]. Dadurch kommt es bei Gasmischungen mit sehr schweren und sehr leichten Bestandteilen zu einer Übergewichtung von schweren Molekülen im Massenspektrum. In der Praxis wird versucht, diesen Effekt durch Verwendung von He als Trägergas zu unterdrücken [92]. Das zu analysierende Gas sollte deshalb einen Anteil von 10 - 20 % am Trägergas nicht überschreiten.

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen wird der Kern der Strömung nach Abbildung 24 durch eine weitere Öffnung, den Skimmer (\varnothing 0,5 – 2 mm), extrahiert und daher der Gasstrom an der ungestörten Ausbreitung gehindert [105]. Der größte Teil des eintretenden Gases verlässt die erste Kammer über die angeschlossenen Vakuumpumpen. Infolge einer weiteren Absenkung des Druckes in der zweiten Kammer (10^{-4} mbar) werden Wechselwirkungen zwischen Untergrund und Molekularstrahl minimiert.

Durch eine weitere Blende gelangt der Molekularstrahl schließlich in die dritte Kammer. In dieser Kammer ist der Druck nochmals deutlich reduziert (10^{-7} mbar). Hier wird ein Teil der

Gasteilchen im Molekularstrahl ionisiert und über elektrische Linsen in den Analysator gelenkt.

Das am Forschungszentrum Jülich aufgebaute HDMS (Abbildung 23) besitzt gegenüber der Anordnung nach Kantrowitz [99] einige wichtige Weiterentwicklungen. Diese betreffen sowohl den konstruktiven Aufbau als auch die verwendeten Komponenten. Die bei früheren Anlagen verwendeten Rootsgebläse zur Erzeugung des Vakuums in der ersten Kammer wurden durch zwei parallel arbeitende Schraubenpumpen (Osaka Turbo Helical Groove) ersetzt. Diese sind wesentlich kleiner als Rootsgebläse und tragen wesentlich zur Kompaktheit des Systems bei. Die Drücke in den einzelnen Kammern konnten auf 10^{-2} mbar (1. Kammer), 10^{-6} mbar (2. Kammer) und 10^{-9} mbar (3. Kammer) gesenkt werden. Die wichtigste Neuerung ist der axial verstellbare Skimmer. Der Abstand zwischen Einlassöffnung und Skimmer kann hierdurch stufenlos in einem Bereich von 5 - 45 mm während einer Messung verstellt werden, wodurch sich die Intensität des Molekularstrahls maximieren lässt. Ein Chopper vor der Einlassblende zur dritten Kammer wurde eingefügt, um die Aufnahme des Untergrundsignals aus dem Analysatorraum durch das Massenspektrometer zu ermöglichen. Im Vergleich zu früheren Systemen mit axial angeordnetem Massenspektrometer sorgt die hier gewählte Anordnung mit Ablenkensystem (Deflektor) dafür, dass nur ionisierte Teilchen in den Analysator gelangen. Der nicht ionisierte Anteil der im Molekularstrahl ankommenden Teilchen trägt so nicht zu einer Verschmutzung des Analysators bei. Ein Überblick über die Komponenten und deren Funktionsweisen des am FZJ aufgebauten HDMS ist in [111] gegeben.

Die Kalibrierung des HDMS erfolgt durch Verdampfung bekannter Mengen entsprechender Salze unter den gleichen Bedingungen wie im Experiment.

5 Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohleaschen

5.1 Untersuchungen zur Alkalifreisetzung in der Literatur

Für neuartige GuD-Prozesse, bei denen heißes Rauchgas in einer Gasturbine entspannt wird, sind gasförmige Alkaliverbindungen von großer Bedeutung, da sie bei der polytropen Entspannung in der Gasturbine auf der Beschaukelung kondensieren und diese durch Korrosion zerstören. Um Korrosion an den Gasturbinenschaufeln zu vermeiden, geben die Turbinenhersteller einen Grenzwert von 0,01 mg/m³ an. Auf die Hochtemperaturkorrosion von Nickelbasiswerkstoffen durch kondensierte Alkalisulfate wurde bereits in Kapitel 3.2 näher eingegangen. Wegen der großen Bedeutung, die Freisetzung gasförmiger Alkaliverbindungen zu reduzieren, sind in der Vergangenheit umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

Schürmann et al. untersuchten den Einfluss von Additiven auf das Verhalten gasförmiger Alkaliverbindungen während der Kohlenstaubverbrennung bei Temperaturen zwischen 1100 und 1400 °C in einem halbtechnischen Reaktor [112]. Die Absolutkonzentrationen von gasförmigem Natrium und Kalium wurden mit der ELIF Methode ermittelt. Als Brennstoff kam eine Ensdorf-Steinkohle mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von $d_{50} = 61 \mu\text{m}$ zum Einsatz. Die Additive waren Ton ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$) und industriell hergestelltes SiO₂ (Aerosil, $d_{50} = 16 \text{ nm}$). Für alle Versuche wurde die Verweilzeit auf 10 s und die Sauerstoffkonzentration im Gas auf 3 % eingestellt. Bei der Rohkohle wurde eine zunehmende Freisetzung von Natrium und Kalium mit steigender Temperatur beobachtet. Betrug bei 1100 °C die Konzentrationen von Kalium und Natrium 245 ppb bzw. 120 ppb, so stiegen diese kontinuierlich mit zunehmender Temperatur auf Werte von 4,7 ppm für Kalium und 2,9 ppm für Natrium bei 1400 °C an. Die Zugabe von SiO₂ führte zu einer deutlichen Abnahme der gemessenen Alkalikonzentration wegen der Einbindung von Natrium und Kalium in SiO₂ als Meta- oder Orthosilikat. Der größte Einfluss wurde bei 1400 °C beobachtet, während er bei 1000 °C vernachlässigbar war. Bei einer Temperatur von 1400 °C ging die Kaliumkonzentration von 4802 ppb für die Rohkohle auf 447 ppb bei Zugabe von 2 % Aerosil zurück. Die Verwendung von nur 1 % Aerosil bewirkte keine merkliche Verschlechterung. Um die Ergebnisse besser interpretieren zu können, wurden zusätzlich REM-Aufnahmen gemacht. Diese zeigten für die Versuche mit 2 Massen % Aerosil bei einer Temperatur von 1100 °C hauptsächlich unregelmäßig geformte und ungeschmolzene Partikel. Die Erhöhung der Temperatur auf 1400 °C führte zu runden und

geschmolzenen Partikeln kleineren Durchmessers. Die Bildung einer Schmelzphase und kleinerer Partikel begünstigt also die Einbindung von Alkalien. Durch die Zugabe von Ton konnte die Alkalikonzentration im Gas ebenfalls verringert werden. Auch in diesem Fall war der Einfluss bei höherer Temperatur stärker als bei niedrigerer Temperatur. Eine Zudosierung von 5 Massen % Ton zur Kohle senkte bei einer Temperatur von 1400 °C die Kaliumkonzentration von 4802 auf 1107 ppb. In Anwesenheit von H₂O werden Alkalien in die alumosilikatische Struktur unter Bildung von Nephelin oder Albit eingebunden:



Gottwald et al. untersuchten die Abhängigkeit der Alkalienfreisetzung von der Kohlezusammensetzung in einer druckaufgeladenen Wirbelschicht [72]. Dabei kam wie bei Schürmann et al. [112] die ELIF-Methode zum Einsatz. Die Messungen wurden bei einem Absolutdruck von 7 bar und bei einer Wirbelschicht-Temperatur von 920 °C durchgeführt. Der Gehalt gasförmiger Alkalien wurde unmittelbar hinter dem Zyklon bei einer Temperatur von ca. 770 °C gemessen. Die verwendeten Kohlen waren eine „Westerholt“-Steinkohle und eine „Rheinbraun“-Braunkohle, als auch dotierte Kohlen, d.h. Kohleproben der beiden Ausgangskohlen, die zusätzlich entweder mit Natriumchlorid, Kaliumacetat oder Natriumacetat versetzt worden waren oder die mit kaltem Wasser gewaschen worden waren. Die Kohlen wurden dotiert, um den Alkaligehalt zu erhöhen, und im Fall von NaCl auch den Chlorgehalt. Durch Waschen der Kohle mit Wasser wurde ein Teil der Alkalien und des Chlors in der Kohle extrahiert. Das Bettmaterial bei der Verbrennung der Braunkohle war ursprünglich gewaschener Quarzsand, der im Laufe der Versuche mit nicht ausgetragener Kohleasche vermischt war. In einem Experiment mit der Braunkohle wurde die Asche der Steinkohle als Bettmaterial verwendet, um deren Gettereigenschaften zu untersuchen. Bei den Experimenten mit Steinkohle wurde die Asche von vorher verbrannter Steinkohle als Bettmaterial verwendet. Wenn dotierte Kohlen oder Additive verwendet wurden, wurde das Bettmaterial nach jedem Versuch verworfen und durch nicht verunreinigtes ersetzt. Insgesamt wurden neun Experimente von unterschiedlicher Dauer durchgeführt, sechs davon mit Steinkohle und drei mit Braunkohle. Nach einem Referenzlauf für jede Kohle wurde die Brennstoffzusammensetzung durch Dotierung der Kohle mit bekannten Mengen an Additiven verändert. Die Chlor- und Natriumgehalte wurden getrennt von einander erhöht, entweder durch die Injektion von Methylenchlorid oder durch das Verbrennen von mit Natriumacetat dotierter Kohle. Durch Dotierung der Kohle mit Natriumchlorid wurden die Gehalte an

Natrium und Chlor gleichzeitig erhöht. Schließlich wurde Kaolin als Gettermaterial in einem Steinkohleexperiment verwendet, und Asche von Steinkohleexperimenten wurde als Bettmaterial in einem Experiment mit Braunkohle verwendet.

Die gemessenen Alkalikonzentrationen der unbehandelten Braunkohle waren etwa zwei Größenordnungen höher als die entsprechenden Werte für die Steinkohle. Die Rauchgaskonzentrationen bei der Verbrennung der Braunkohle für Kalium und Natrium waren 3,5 bis 4 ppm bzw. 4 bis 5 ppm, während für die Steinkohle die Kaliumkonzentration im Bereich 10-30 ppb und die Natriumkonzentration etwa 30-70 ppb war. Als Grund für diesen Unterschied geben die Autoren den um den Faktor zehn niedrigeren Gehalt an Alumosilikaten der Braunkohle gegenüber der Steinkohle an. Bei der Verbrennung der Steinkohle zeigte sich, dass das Waschen der Kohle mit Wasser die Alkalifreisetzung nur geringfügig reduziert. Die relative Änderung der Natrium- und Kaliumkonzentration betrug lediglich einen Faktor von 0,78 bzw. 0,92. Die Erhöhung des Natriumgehalts der Steinkohle durch Natriumacetat steigerte die Natrium- und Kaliumfreisetzung um einen Faktor von 1,42 bzw. 1,15. Eine stark vermehrte Freisetzung von Alkalien wurde bei mit Natriumchlorid und Methylenchlorid dotierter Kohle beobachtet. Im Fall von mit NaCl dotierter Kohle stiegen die Konzentrationen von Natrium und Kalium um einen Faktor von 3,07 bzw. 3,69 an und im Fall von mit Methylenchlorid dotierter Kohle um einen Faktor von 3,36 bzw. 3,60. Diese Ergebnisse zeigen, dass Chlor einen viel größeren Einfluss auf die Alkalifreisetzung hat als Natrium. Bei einer Erhöhung des Chlorgehalts um einen Faktor von zehn ergaben sich für die Steinkohle eine um den Faktor 15 höhere Natriumkonzentration und eine um den Faktor 17 höhere Kaliumkonzentration im Rauchgas. Im Fall der Braunkohle waren die Faktoren 12 für Natrium bzw. 16 für Kalium. Die Autoren argumentieren, dass Chlor das Alkaligleichgewicht von Hydroxiden in Richtung Chloride verschiebt. Alkalien werden dann in chloridischer Form aus der Kohlestruktur freigesetzt.

Durch Zudosieren von Kaolin zur Steinkohle konnte die Alkaliemission um einen Faktor von zwei bis drei vermindert werden, da die Alkalien durch die erhöhte Menge an Alumosilikaten sorbiert werden. Die hervorragende Getterwirkung von Steinkohleasche wurde bei der Verbrennung der Braunkohle deutlich, bei der die Steinkohleasche als Bettmaterial eingesetzt wurde. Die Alkalifreisetzung sank dabei um eine Größenordnung.

In weiteren Versuchen untersuchten Gottwald et al. den Einfluss von Brennstoffmassenstrom, Temperatur und Additiven auf die Alkalifreisetzung in einem atmosphärischen

Wirbelschichtreaktor [73]. Als Kohlen wurden wieder die „Westerholt“-Steinkohle und die „Rheinbraun“-Braunkohle verwendet. In manchen Versuchen kamen auch mit Natriumacetat, Kaliumacetat, Zinkchlorid und Nickelchlorid dotierte Kohlen zum Einsatz. Beim Verfeuern der mit Kaliumacetat dotierten Kohle stieg die Kaliumkonzentration im Rauchgas um den Faktor zwei an. Gleichzeitig stieg auch die Natriumkonzentration um ca. 20 % an, was möglicherweise auf einer Austauschreaktion mit Kalium in der Asche beruht. Bei dem Experiment, in dem gleichzeitig mit Natriumacetat, Zink- und Nickelchlorid dotierte Steinkohle verwendet wurde, wurde eine Kaliumkonzentration von 111 ppb gemessen. Davon sind nach Schätzung der Autoren 87 ppb auf den Einfluss der dotierten Chloride zurückzuführen, was ein Faktor von 3,9 über der Kaliumkonzentration der undotierten Kohle ist. Da der Chlor-Massenstrom nur um 15 % erhöht worden ist, zeigt dies, dass der Einfluss dieser Metallchloride viel größer ist als der, welcher durch Dotierung mit Natriumchlorid oder Methylenchlorid in früheren Versuchen beobachtet worden war [72]. Eine mögliche Erklärung für den großen Einfluss der Metallchloride ist, dass die Schwermetalle möglicherweise in die Mineralstoffsubstanz durch Reaktion mit Alumosilikaten eingebunden werden. Kalium wird dann im Austausch emittiert.

Krishnan et al. führten Experimente zur Alkalifreisetzung in einem atmosphärischen Wirbelschichtreaktor durch [113]. Zur Heißgasanalyse kam ein Molekularstrahl-Massenspektrometer zum Einsatz. Die verwendeten Kohlen waren eine „Beulah Zap“-Braunkohle und eine „Illinois #6“ Steinkohle. Bei der Verbrennung der Braunkohle bei einer Temperatur von 1220 K wurden Konzentrationen von gasförmigem Natriumchlorid und Natriumsulfat von 0,08 bzw. 0,04 ppm gemessen. Die Verbrennung der Steinkohle bei 1170 K ergab Konzentrationen von 0,02 ppm für Natriumchlorid und 0,04 ppm für Natriumsulfat. Um den Einfluss des Chlorgehalts der Kohle auf die Freisetzung von Alkalien zu testen, wurde die Braunkohle mit einer Natriumchloridlösung behandelt, so dass ihr Natriumgehalt von 0,42 auf 0,62 Massen % und ihr Chlorgehalt von unter 0,01 auf 0,3 Massen % anstieg. Die Verbrennung dieser Kohle lieferte Natriumchloridkonzentrationen von 6,0 ppm im Gegensatz zu 0,08 ppm für die unbehandelte Kohle. Die Konzentration von gasförmigem Natriumsulfat erhöhte sich ebenfalls um eine Größenordnung.

Der Mechanismus der Alkalienfreisetzung und deren Einbindung in Tonminerale wurde von Steffin anhand von Modellsubstanzen untersucht [114, 115]. Dafür wurde das Tonmineral Metakaolin und NaCl ausgewählt, da Metakaolin Hauptkomponente der Mineralsubstanz und

NaCl Hauptbestandteil der wasserlöslichen Alkalien in deutschen Steinkohlen ist. Die Mischung aus Metakaolin und NaCl wurde in verschiedenen Gasatmosphären, N₂, Luft und H₂O/N₂ bei Drücken zwischen 1 und 20 bar untersucht. Zusätzlich wurde die Basizität der Mineralsubstanz durch Zugabe von Kalziumoxid erhöht. Die Versuche wurden in einer Hochtemperatur-Hochdruck-Thermowaage durchgeführt, die Versuche bis maximal 1600 °C und 20 bar erlaubt. Das Versuchsgemisch wurde mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min von 200 °C auf 1600 °C in der jeweiligen Gasatmosphäre erhitzt. Das Probengewicht wurde als Funktion der Temperatur registriert und durch Differentiation des integralen Gewichtsverlaufs der differentielle Gewichtsverlust (DTG) ermittelt. Um die bei niedrigen Aufheizraten gewonnenen Versuchsergebnisse zu extrapolieren, wurden die Hauptreaktionen in einer Drahtnetzapparatur bei Aufheizraten von $2,5 \cdot 10^4$ K/min wiederholt.

Beim Versuch unter Stickstoffatmosphäre gab es keine Reaktion zwischen Natriumchlorid und Metakaolin. Stattdessen wurde Natriumchlorid in die Gasphase emittiert. Für die Reaktionsordnung dieser Reaktion wurde ein Wert von $n = 1$ ermittelt, was ein Indiz dafür ist, dass der Freisetzungsmechanismus kein physikalischer Verdampfungsprozess ist, da dieser eine Reaktionsordnung von $n = 1/3$ aufweisen müsste. Es wird deshalb vermutet, dass Natriumchlorid von der Metakaolinoberfläche desorbiert. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre kommt es jedoch zur Reaktion von Natriumchlorid mit Metakaolin. Das Natrium wird mit dem Luftsauerstoff quantitativ in Metakaolin unter Bildung eines Natriumaluminiumsilikats unter Abspaltung von Chlor eingebunden. In wasserdampfhaltiger Atmosphäre reagiert Natrium mit

Wasserdampf und Metakaolin zu Natriumaluminiumsilikat und HCl. In einem weiteren Versuch wurde dem Metakaolin Kalziumoxid zugegeben, wodurch sich Gehlenit bildete. Dies erhöhte die Basizität der Mineralsubstanz. Die erhöhte Basizität hatte keinen Einfluss auf die Desorption von Natriumchlorid. Jedoch wurde die Einbindung von NaCl beim basischen Gehlenit in Luft vollständig unterbunden, während in wasserdampfhaltiger Atmosphäre nur noch 35 % des Natriumchlorids eingebunden wurde. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die erhöhte Basizität der Mineralsubstanz das Einbindungsvermögen für Alkalien stark verringert.

Bei Untersuchungen unter erhöhtem Druck zeigte sich, dass die Reaktion von NaCl und Metakaolin unter Bildung von Nephelin in Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Wasserdampf nicht vom Druck beeinflusst wird. Die Versuchsbedingungen waren 20 bar Gesamtdruck,

wobei die Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserdampf identisch mit denen der Versuche bei 1 bar Gesamtdruck waren.

Die Versuche unter höheren Aufheizraten in der Drahtnetzapparatur ergaben keine Änderung des Desorptionsmechanismus. Auch die Einbindung von Natriumchlorid in Metakaolin in wasserdampfhaltiger Atmosphäre blieb unverändert, wohingegen die Einbindung unter Luft nicht stattfand und deshalb unter Kraftwerksbedingungen nicht berücksichtigt werden muss. Abschließend führte Steffin noch Modellrechnungen durch, die zeigen, dass eine Temperaturerhöhung die Freisetzung von Natriumchlorid in die Gasphase erhöht, während eine verringerte Aufheizrate die Einbindung von Natriumchlorid begünstigt.

Reichelt [116] untersuchte u. a. den Einfluss des Verbrennungsdrucks auf die Alkaliemission in einem druckaufgeladenen Flugstromreaktor mit der ELIF-Methode. Der untersuchte Druckbereich lag zwischen 1,1 und 12,5 bar. Die Brennstoffbeladung wurde konstant auf 6 g/m^3 gehalten. Mit steigendem Druck konnte eine degressive Erniedrigung der Natrium- und Kaliumkonzentration festgestellt werden. Es wurde eine relative Erniedrigung der Konzentrationswerte auf 25 bis 33 % festgestellt.

Witthohn führte an verschiedenen Braun- und Steinkohlenaschen Verdampfungsuntersuchungen mit der KEMS durch, bei denen die Zusammensetzung der Gasphase über den Kohlenaschen in Abhängigkeit von der Temperatur analysiert wurde [76]. Bei Temperaturen von 200 bis 1800 °C wurden alkalihaltige und andere flüchtige Spezies mit Partialdrücken zwischen 10^{-5} und 100 Pa bestimmt. Die Aschen wurden durch Oxidation der Kohlen bei 150 °C im Sauerstoffplasma sowie bei verschiedenen Temperaturen zwischen 450 und 1200 °C im Muffelofen hergestellt und mittels Element- und Mineralphasenanalyse sowie Erhitzungsmikroskopie und teilweise Hochtemperatur-Röntgenbeugung und Hochtemperatur-Differenzialthermoanalyse charakterisiert.

Die Alkalifreisetzung aus Kohleaschen kann grundsätzlich in drei, sich teilweise überlappende Bereiche eingeteilt werden. Zwischen 500 und 900 °C verdampfen in Bereich A die Alkalien vor allem als Chloride (NaCl, KCl). Zu den möglichen Quellen für die Freisetzung gehören insbesondere die entsprechenden Alkalichloride Natriumchlorid und Kaliumchlorid. Zwischen 700 und 1100 °C verdampfen im Bereich B die Alkalien als Elemente (Na, K), Chloride (NaCl, KCl) und Sulfate (Na_2SO_4 , K_2SO_4). Zu den möglichen Quellen für die Freisetzung gehören die entsprechenden Alkalikarbonate und -sulfate sowie Tonmineralien, aber nicht die entsprechenden Alkalichloride. Bei Temperaturen oberhalb von

900 °C verdampfen im Bereich C die Alkalien vor allem elementar als Na und K. Die Freisetzung ist überwiegend auf Alkalimetallsilikate zurückzuführen. Diese Verbindungen zeigen außer bei Phasenumwandlungen mit der Temperatur kontinuierlich ansteigende Alkalipartialdrücke. Aufgrund der unterschiedlichen Mineralphasenzusammensetzung von Braun- und Steinkohlen unterscheidet sich die Freisetzung aus deren Aschen.

Bei den Braunkohlen wurde die Freisetzung von Alkalien in allen drei Bereichen nachgewiesen. Rheinische Braunkohleaschen setzen im Bereich A Natrium- und Kaliumchlorid mit Partialdrücken von bis zu 0,5 Pa frei. Demnach enthalten sie Alkalichloride, deren Menge aber nur gering sein kann, weil sie röntgenografisch nicht nachgewiesen werden konnten. Bei den Aschen der Kohlen aus der Lausitz und dem mitteldeutschen Revier beginnt die Alkalifreisetzung hingegen erst im Bereich B. Hier verdampfen die Alkalien ebenfalls in Form von Chloriden. Aus rheinischen Braunkohleaschen werden die Alkalien im Bereich B hingegen überwiegend in elementarer Form freigesetzt, bei einigen Proben wahrscheinlich aus Alkalisulfaten. Im Bereich C unterscheiden sich Aschen einer rheinischen Kesselbraunkohle einerseits und Aschen einer rheinischen Veredelungsbraunkohle und Kohlen aus der Lausitz und dem mitteldeutschen Revier andererseits. Erstere zeigen in diesem Bereich mit der Temperatur kontinuierlich ansteigende Alkalipartialdrücke. Letztere zeigen nach einem Maximum zwischen 1000 und 1400 °C stark abfallende, teilweise bis zur Nachweisgrenze des Massenspektrometers zurückgehende Partialdrücke. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten ist, dass die Alkalien in den relativ quarzhaltigen Kesselbraunkohleaschen zum großen Teil silikatisch eingebunden werden können. Die Bildung solch schwerflüchtiger Verbindungen ist bei den anderen Aschen, die reich an Netzwerkwandlern wie Erdalkalien und Eisen sind, nur in stark verringertem Umfang möglich.

Bei den Steinkohleaschen beschränkt sich die Alkalifreisetzung mit Partialdrücken über 10^{-3} auf die Bereiche B und C. Im Bereich B ist die Freisetzung mit vergleichsweise geringen Partialdrücken verbunden und hängt wahrscheinlich mit der Verdampfung von Alkalisulfaten oder Umwandlungsprozessen in Tonmineralien zusammen. Das Vorliegen von Alkalichloriden und -karbonaten in den untersuchten Aschen lässt sich aufgrund der gemessenen Partialdrücke ausschließen. Charakteristisch für Steinkohleaschen sind die im Bereich C mit der Temperatur weitgehend kontinuierlich ansteigenden Alkalipartialdrücke, die aus der Freisetzung aus silikatischen Verbindungen resultieren.

Ein Vergleich der Elementaranalysen von Ascheproben aus einem Braunkohlekraftwerk und der DKSF-Versuchsanlage in Dorsten mit den zugehörigen Kohlen und Laboraschen zeigt, dass höchstens 10 % der im Brennstoff enthaltenen Alkalien durch den Feuerungsprozess freigesetzt werden. Die massenspektrometrischen Untersuchungen an diesen Aschen zeigen, dass die nicht freigesetzten Alkalien während des Feuerungsprozesses vollständig silikatisch gebunden werden.

5.2 Freisetzungsmessungen an Kohlen mit dem HDMS

Mit dem HDMS wurde der Einfluss von Zusammensetzung, Druck und Temperatur auf die Freisetzung von Alkaliverbindungen und anderer Schadstoffe bei der Verbrennung verschiedener Braun- und Steinkohlen untersucht [117, 118]. Die Untersuchungen wurden bei Temperaturen von 800 und 1200 °C und Drücken von 1, 3 und 9 bar an sieben rheinischen Braunkohlen und sechs Steinkohlen aus deutschen Bergwerken und Spitzbergen durchgeführt. Die Zusammensetzung der Braunkohlen ist in Tabelle 2, die der Steinkohlen in Tabelle 3 angegeben. Für die Versuche wurden die Kohlen getrocknet und zu Kohlenstaub (<100 µm) gemahlen.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Braunkohlen (alle Angaben in Massen-%)

	GMA	HKN-SA	HKN-SR	HKR	HKS	HKT	IND
Aschegehalt (wf)	5,77	3,69	4,75	9,57	6,72	15,00	4,84
Wassergehalt	42,32	49,12	49,12	49,72	51,03	50,88	39,71
Elementanalyse (wf)							
Al	0,071	0,034	0,033	0,33	0,12	1,5	0,18
Ba	0,034	0,011	0,012	0,018	0,015	0,017	0,024
Ca	1,7	1,0	1,2	1,3	1,4	1,3	0,97
Fe	0,46	0,25	0,28	1,7	0,48	0,28	0,91
K	0,017	0,02	0,023	0,018	0,024	0,085	0,007
Mg	0,28	0,37	0,44	0,45	0,48	0,47	0,2
Mn	0,009	<0,005	0,005	0,057	0,009	<0,005	0,018
Na	0,011	0,22	0,22	0,12	0,22	0,23	0,007
Si	0,39	0,01	0,023	1,1	0,72	3,6	0,039
Sr	0,033	0,01	0,011	0,015	0,014	0,014	0,012
Ti	0,008	<0,005	<0,005	0,024	0,01	0,098	0,009
S	0,35	0,205	0,508	0,296	0,365	0,478	0,383
C	62,8	65,8	65,3	55,9	62	57,3	63,3
Cl	0,01	0,01	0,025	0,01	0,023	0,011	0,031

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der Steinkohlen (alle Angaben in Massen-%)

	ST-D-1	ST-D-2	ST-D-3	ST-D-4	ST-D-5	ST-N-1
Aschegehalt (wf)	6,77	8,37	6,57	25,15	26,80	9,14
Wassergehalt	6,75	7,23	8,77	6,15	8,85	1,49
Elementanalyse (wf)						
C	83,6	80,3	78,4	65,2	59,8	78,8
H	4,22	4,72	4,98	3,67	4,14	5,54
N	1,72	1,65	1,68	1,36	1,41	1,61
S	0,75	0,77	0,89	0,77	0,94	0,64
Cl	0,116	0,156	0,185	0,136	0,237	0,015
Al	0,96	0,91	0,90	3,3	3,1	0,64
Ba	0,006	0,016	0,009	0,027	0,040	0,023
Ca	0,15	0,43	0,26	0,78	0,77	0,72
Fe	0,52	0,55	0,43	1,3	1,3	0,60
K	0,16	0,16	0,17	0,75	0,87	0,11
Mg	0,094	0,20	0,11	0,49	0,44	0,21
Mn	0,008	0,014	<0,005	0,031	0,022	0,01
Na	0,053	0,088	0,072	0,16	0,19	0,25
P	0,015	0,025	0,033	0,035	0,022	0,014
Si	1,4	1,6	1,3	5,7	5,9	1,6
Ti	0,041	0,041	0,038	0,14	0,14	0,046

Der Versuchsaufbau für die Freisetzungsversuche ist schematisch in Abbildung 25 dargestellt. Der aus drei unabhängigen Heizzonen bestehende Röhrenofen wurde auf die jeweilige Versuchstemperatur aufgeheizt und von einem Gasstrom bestehend aus 2,4 l/min Helium und 0,6 l/min Sauerstoff durchströmt. Für die Brennstoffzufuhr wurde ein Platinschälchen mit 40 mg Kohle befüllt. Die Brennstoffmasse wurde so bemessen, dass zu jedem Zeitpunkt des Versuchs genügend Sauerstoff für die Verbrennung zur Verfügung stand. Das gefüllte Platinschälchen wurde mit einem Korundstab verbunden, mit dem es bei Versuchsbeginn über einen gasdichten Schiebermechanismus in den heißen Ofen eingeführt wurde. Das bei der Verbrennung entstandene Abgas strömte zum Ausgang des Reaktors, wo es mit dem HDMS analysiert wurde. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus, der Versuchsdurchführung und der Auswertung findet sich bei Oleschko [117]

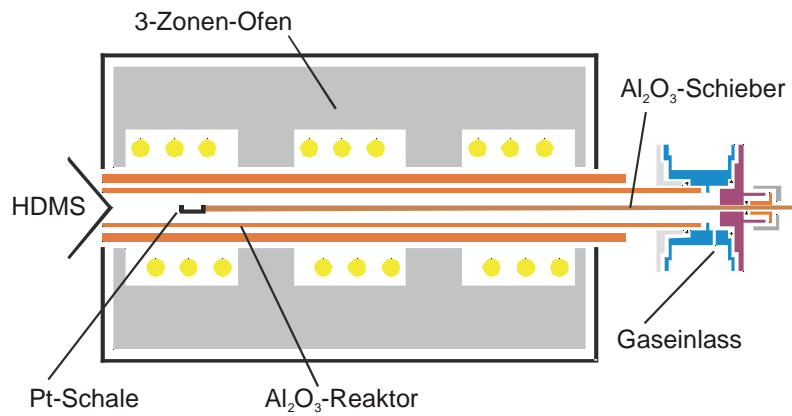


Abbildung 25: Versuchsaufbau für die Freisetzungsmessungen

5.2.1 Freisetzung aus Braunkohlen

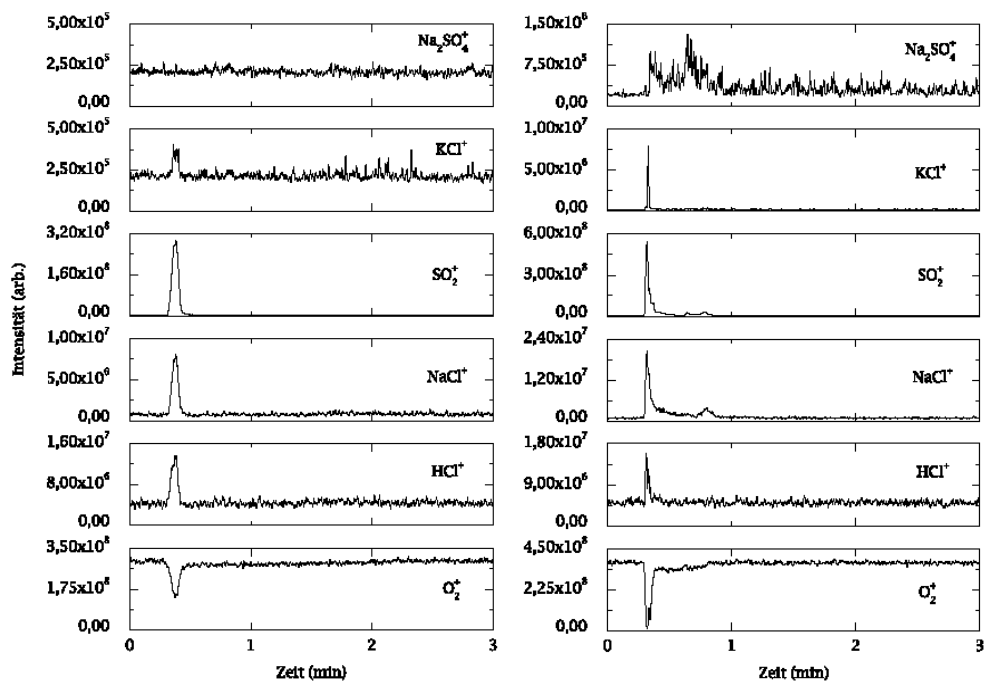


Abbildung 26: Intensitäts-Zeit-Profile für O_2^+ , HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ , KCl^+ und Na_2SO_4^+ während der Verbrennung von HKN-SR bei 800 °C (links) und 1200 °C (rechts) in 80 % He und 20 % O_2

In Abbildung 26 sind zwei typische Intensitäts-Zeit-Profile für die Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C am Beispiel der Kohle HKN-SR dargestellt. Während der ersten 0,3 min, in denen sich das Platinschiffchen mit der Kohle im kalten Bereich des Ofens befindet, bleiben die Intensitäten aller Spezies konstant. Anschließend wurde das Schiffchen in die heiße Zone des Ofens geschoben, wo die Kohle verbrannte. Da Sauerstoff bei der Verbrennung verbraucht wird, nimmt die Intensität des O_2^+ -Signals während der Verbrennung ab. Dagegen steigen die Intensitäten von HCl^+ , $NaCl^+$, SO_2^+ und KCl^+ und bei der höheren Temperatur auch $Na_2SO_4^+$ an, da diese Spezies während der Verbrennung freigesetzt werden. Bei 1200 °C ist wegen des wesentlich schnelleren Reaktionsablaufs der Intensitätsabfall von O_2^+ bzw. sind die Anstiege von HCl^+ , $NaCl^+$, SO_2^+ und KCl^+ wesentlich steiler. $NaCl$, Na_2SO_4 und SO_2 werden bei einer Temperatur von 1200 °C in zwei Schritten freigesetzt. Im ersten Schritt, der Pyrolysephase, gehen die flüchtigen Bestandteile der Kohle in die Gasphase über. Im zweiten Schritt, dem Koksabbrand, werden schwer flüchtige oder durch Mineralphasenreaktionen entstehende Verbindungen freigesetzt.

Die Peakflächen der Alkaliverbindungen sind in den Abbildung 27 bis Abbildung 29 dargestellt.

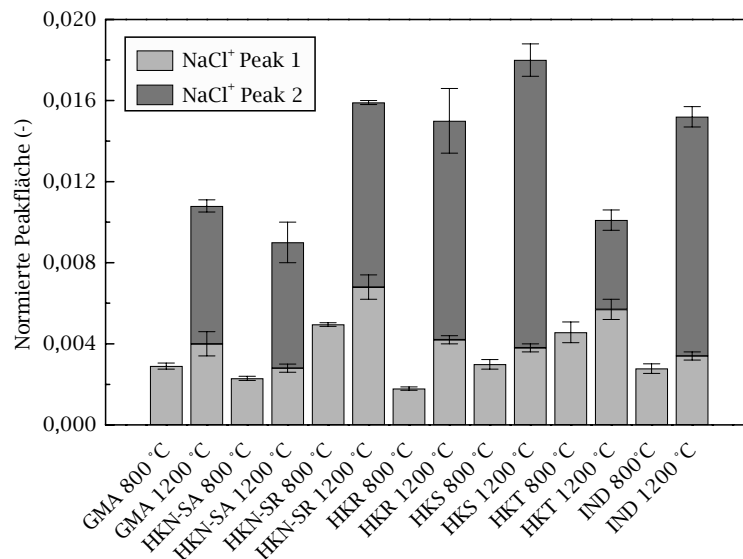


Abbildung 27: Normierte Peakfläche von freigesetztem NaCl während der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

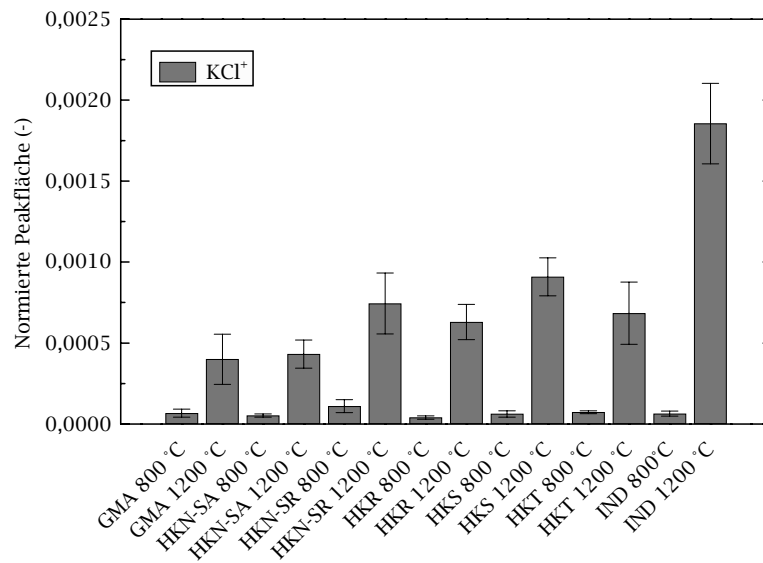


Abbildung 28: Normierte Peakfläche von freigesetztem KCl während der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

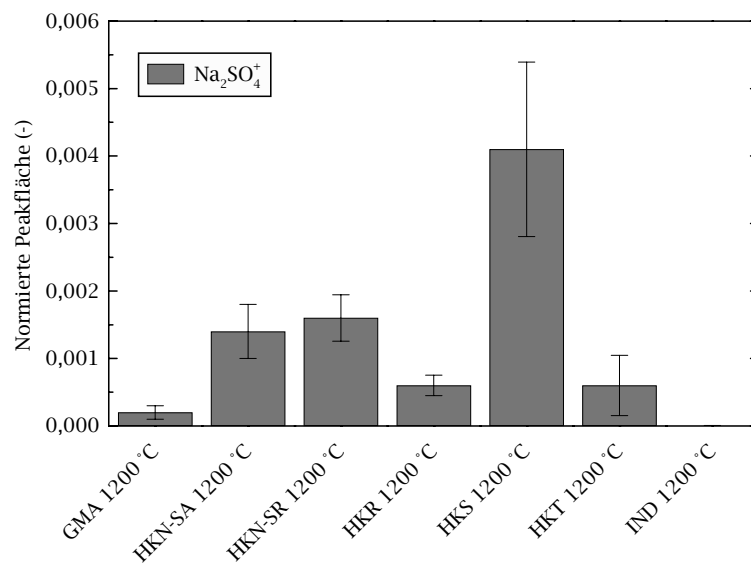


Abbildung 29: Normierte Peakfläche von freigesetztem Na₂SO₄ während der Verbrennung von Braunkohle bei 1200 °C

Bei 800 °C setzt HKN-SR mit einer normierten Peakfläche von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ am meisten NaCl frei, gefolgt von HKT mit $4,6 \cdot 10^{-3}$. Die Kohlen GMA, HKS und IND liegen alle auf einem ähnlichen Niveau zwischen $2,8 \cdot 10^{-3}$ und $3 \cdot 10^{-3}$, während HKR und HKN-SA am wenigsten NaCl emittieren. Bei 1200 °C emittiert HKS am meisten NaCl mit einer normierten Peakfläche von 0,018. Die drei Kohlen HKN-SR, HKR und IND setzen mit knapp 0,016 ähnliche Mengen an NaCl frei. Im Vergleich zu den Kohlen HKS, HKR und IND setzt HKN-SR schon während der Pyrolysephase relativ viel NaCl frei. Die geringste Freisetzung von NaCl ergab die Verbrennung von HKN-SA mit einer normierten Peakfläche von 0,009.

Die Freisetzung von NaCl bei 800 °C weicht deutlich von der bei 1200 °C ab. Jedoch sind einige Gemeinsamkeiten zu erkennen, wenn man die normierten Peakflächen des ersten Peaks der NaCl-Freisetzung bei 1200 °C mit der Gesamtfreisetzung von NaCl bei 800 °C vergleicht. Die normierten Peakflächen weisen ähnliche Werte auf. Der Grund für diese Ähnlichkeit ist, dass bei 800 °C die NaCl-Freisetzung nur während der Pyrolysephase stattfindet, die im Fall der Verbrennung bei 1200 °C durch den ersten Peak im Intensitäts-Zeit-Profil für NaCl beschrieben wird. Das stärker in der Kohle gebundene Natrium wird bei der niedrigeren Temperatur von 800 °C nicht freigesetzt.

Die Gesamtfreisetzung von NaCl hängt mehr vom Chlorgehalt als vom Natriumgehalt ab. Das kann z.B. sehr gut am Verhalten der beiden Kohlen HKN-SA und HKN-SR abgelesen werden. Diese haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Größere Unterschiede gibt es nur im Schwefel- und Chlorgehalt. Beide Kohlen haben einen Natriumgehalt von 0,220 %. Jedoch enthält HKN-SR 2,5 mal soviel Chlor wie HKN-SA. Dies erklärt die um einen Faktor von zwei höhere NaCl-Emission von HKN-SR im Vergleich zu HKN-SA. IND enthält 30 mal weniger Natrium als HKT, aber ungefähr 3 mal soviel Chlor. Dies führt bei 1200 °C zu einer höheren NaCl-Freisetzung für IND als für HKT. Tatsächlich wird der größte Teil des in der Kohle enthaltenen Natriums nicht freigesetzt, sondern verbleibt in der Asche. Das molare Verhältnis von Natrium zu Chlor ist für IND kleiner als 1 und für die restlichen Braunkohlen größer als 1. Anders ausgedrückt besitzt IND einen Natrium-Mangel und die anderen Kohlen einen Natrium-Überschuss in Bezug auf Chlor. Trotz dieses Unterschieds ist die NaCl-Emission von IND bei beiden Temperaturen in derselben Größenordnung wie die der anderen Braunkohlen.

Für alle Kohlen außer HKT wird das meiste NaCl während des Koksabbrands freigesetzt. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten von HKT ist ihr vergleichsweise hoher Gehalt an

Silizium und Aluminium. Dadurch kann Natrium, das während des Koksabbrands freigesetzt wird, in Alumosilikate eingebunden werden. Deshalb würde man für HKT auch bei 800 °C eine geringere NaCl-Emission als die tatsächlich beobachtete erwarten. Jedoch ist bei dieser Temperatur anscheinend die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Alkalimetallen und den Aschekomponenten deutlich reduziert, was zu einer hohen Emission von NaCl führt. HKR, die einen geringen Chlorgehalt von 0,01 % und einen mittelhohen Natriumgehalt von 0,12 % hat, zeigt bei 800 °C die niedrigste und bei 1200 °C eine sehr hohe NaCl-Emission. Sie hat den zweithöchsten Gehalt an Aluminium und Silizium und mit 1,7 % den mit Abstand höchsten Eisengehalt. Eisen beschleunigt als Netzwerkwandler in Form von FeO bei 800 °C die Einbindungsreaktion von Alkalien in Alumosilikate. Aus diesem Grund setzt HKR bei 800 °C noch weniger NaCl frei als HKT, die zwar deutlich mehr Aluminium und Silizium enthält, aber viel weniger Eisen. Bei 1200 °C hingegen verschlechtert Eisen das Rückhaltevermögen von Alumosilikaten, so dass HKR im Gegensatz zu HKT in der zweiten Verbrennungsphase große Mengen NaCl freisetzt.

Die höchste KCl-Freisetzung bei 800 °C weist HKN-SR mit einer normierten Peakfläche von $11 \cdot 10^{-5}$ auf. Es folgen die Kohlen GMA, HKS, HKT und IND zwischen $6,2 \cdot 10^{-3}$ und $7,3 \cdot 10^{-3}$. Die niedrigste Freisetzung weisen HKR und HKN-SA auf. Bei 1200 °C zeigt die Kohle IND die mit Abstand größte Emission von KCl. Ihre normierte Peakfläche liegt bei $18,6 \cdot 10^{-4}$. Deutlich niedrigere Freisetzungsmengen ergeben sich für HKN-SR, HKR, HKS und HKT mit Werten zwischen $6,3 \cdot 10^{-4}$ und $9,1 \cdot 10^{-4}$. Am wenigsten KCl wird von GMA und HKN-SA freigesetzt.

Im Durchschnitt ist die KCl-Freisetzung bei 800 °C um einen Faktor von 13 niedriger als bei 1200 °C. Dies kann mit dem geringeren Dampfdruck von KCl bei 800 °C im Vergleich zu 1200 °C erklärt werden. Auch die KCl-Freisetzung ist abhängig vom Chlorgehalt der Kohlen, wie an den Versuchen bei 1200 °C erkennen kann. IND mit dem geringsten Kalium- und dem höchsten Chlorgehalt emittiert von allen Braunkohlen am meisten KCl. Im Gegensatz zu NaCl wird KCl in nur einem Schritt freigesetzt. Die Kohlen GMA, HKN-SA und HKR haben den niedrigsten Chlorgehalt mit jeweils 0,01 %. GMA hat des weiteren auch den zweitniedrigsten Kaliumgehalt und setzt daher weniger KCl als HKN-SR, HKS und IND frei, die einen höheren Chlorgehalt haben. HKN-SA enthält wenig Chlor und emittiert daher weniger KCl als HKN-SR, HKS und IND. HKS setzt mehr KCl frei als HKR, da sie sowohl

mehr Kalium als auch mehr Chlor enthält. Da die KCl-Freisetzung nur während der Pyrolyse stattfindet, scheint die Einbindung in Alumosilikate hier keinen Einfluss zu haben.

Die Ermittlung der Peakflächen für Na_2SO_4 war wegen des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses schwierig. Daher resultieren die relativ großen Fehlerbalken. Die höchste Na_2SO_4 -Freisetzung bei 1200 °C weist HKS, die bei 1200 °C auch die größte NaCl-Freisetzung zeigt, auf. Für IND konnte keine Na_2SO_4 -Freisetzung beobachtet werden. Durch den großen Überschuss von Chlor in Bezug auf Natrium ist das Gleichgewicht zwischen Sulfat und Chlorid stark in Richtung NaCl verschoben, was auch die sehr hohe NaCl-Freisetzung belegt.

5.2.2 Freisetzung aus Steinkohlen

Die Intensitäts-Zeit-Profile bei der Verbrennung von Steinkohle gleichen prinzipiell denen der Verbrennung von Braunkohle. SO_2 und KCl werden in zwei Schritten freigesetzt. Selbst bei 1200 °C wird kein Na_2SO_4 in der Gasphase beobachtet. Die normierten Peakflächen der Alkalichloride sind in den Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt.

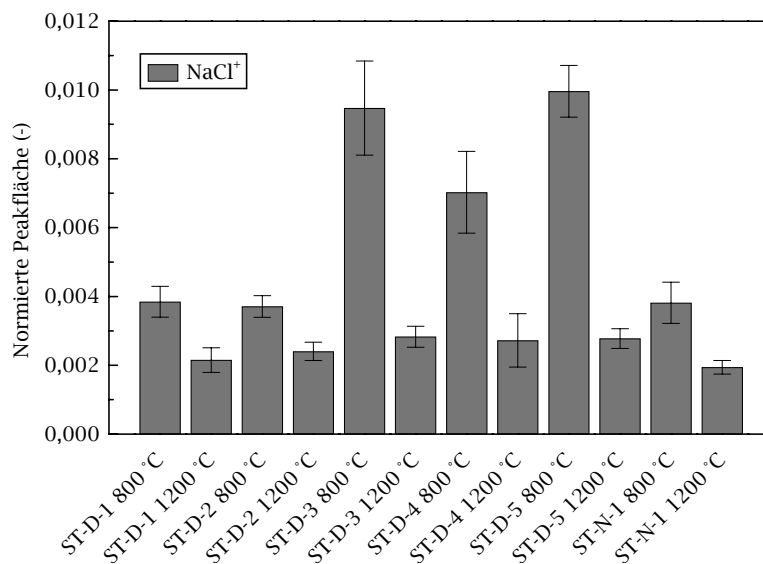


Abbildung 30: Normierte Peakfläche von freigesetztem NaCl während der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

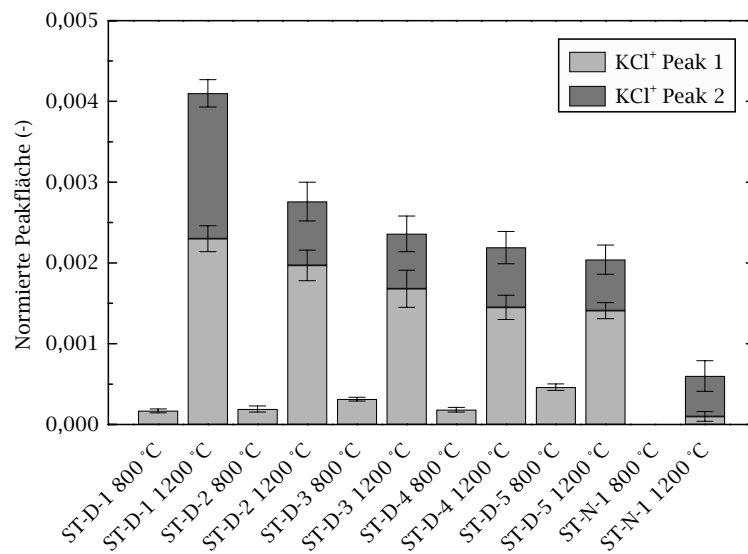


Abbildung 31: Normierte Peakfläche von freigesetztem KCl während der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

Bei 800 °C wird die höchste Freisetzung von NaCl für die Kohlen ST-D-5 und ST-D-3 beobachtet. Die normierte Peakfläche liegt knapp unter einem Wert von 0,01. Die Kohle ST-D-4 liegt mit einem Wert von 0,007 noch deutlich über den restlichen Kohlen ST-D-1, ST-D-2 und ST-N-1, deren normierte Peakfläche etwas unter 0,004 liegt. Bei 1200 °C sind die Unterschiede in der NaCl-Freisetzung zwischen den einzelnen Kohlen deutlich geringer als bei 800 °C. Die normierten Peakflächen liegen zwischen Werten von 0,0028 für ST-D-3 und 0,0019 für ST-N-1.

Wie bei den Braunkohlen hat der Natriumgehalt der Kohlen einen viel geringeren Einfluss auf die NaCl-Freisetzung als der Chlorgehalt. So setzen bei 800 °C die chlorreichsten Kohlen ST-D-5 und ST-D-3 mehr NaCl frei als die übrigen Steinkohlen. Die natriumreichste Kohle ST-N-1 mit einem Gehalt von 0,25 % enthält mit 0,015 % den geringsten Chlorgehalt aller Steinkohlen und setzt daher mit am wenigsten NaCl frei. Die beiden Kohlen ST-D-5 und ST-D-3 liegen bei der NaCl-Emission sehr nah beieinander, obwohl ST-D-5 sowohl mehr Chlor als auch mehr Natrium enthält. Jedoch enthält die Ballastkohle ST-D-5 etwa 4,5 mal so viel Silizium und ca. 3,4 mal soviel Aluminium wie die Feinkohle ST-D-3. Dies bedeutet, dass ST-D-5 ein höheres Potential hat, Natrium in Alumosilikate einzubinden, als ST-D-3.

Mit steigender Temperatur nimmt die Freisetzung von NaCl ab, was ein Zeichen für die zunehmende Einbindung der Alkalien in die Asche ist. Im Vergleich zu den Braunkohlen zeigen die Steinkohlen bei 1200 °C ein wesentlich höheres Einbindungsvermögen für Alkalien und Erdalkalien. Dies liegt zum einen an dem wesentlich höheren Gehalt von Aluminium und Silizium. Dieser beträgt bei den Steinkohlen durchschnittlich 1,64 bzw. 2,92 %, während er bei den Braunkohlen nur bei 0,32 bzw. 0,84 % liegt. Zum anderen könnte auch eine höhere Reaktivität der Asche zu einer verbesserten Einbindung bei den Steinkohlen beitragen. Im Vergleich zu 800 °C sind bei der höheren Temperatur von 1200 °C die Unterschiede der normierten Peakflächen für NaCl zwischen den verschiedenen Steinkohlen nicht so ausgeprägt. Dies liegt daran, dass bei der höheren Temperatur der größte Teil des Natriums eingebunden wird und der Einfluss des Chlorgehalts auf die Freisetzung daher abnimmt. Bei der niedrigeren Temperatur hingegen wird weniger Natrium eingebunden, sodass der Chlorgehalt bei 800 °C einen höheren Einfluss auf die NaCl-Freisetzung hat.

Die Kohle ST-D-5 weist bei 800 °C mit einer normierten Peakfläche von $4,62 \cdot 10^{-4}$ die höchste KCl-Freisetzung auf. Bei 1200 °C nimmt die freigesetzte Menge KCl kontinuierlich von ST-D-1 (0,0042) bis ST-N-1 (0,00053) ab.

Die KCl-Freisetzung bei 800 °C ist, wie schon die NaCl-Freisetzung stark vom Chlorgehalt der Kohlen abhängig. Die Kohle ST-D-5 enthält sowohl am meisten Kalium als auch am meisten Chlor, was zur höchsten KCl-Freisetzung aller Kohlen führt. ST-D-3 enthält die zweithöchste Menge an Chlor und emittiert auch die zweitgrößte Menge an KCl. Auf der anderen Seite konnte bei 800 °C für die Kohle ST-N-1 keine KCl-Freisetzung beobachtet werden, da sie von allen Steinkohlen sowohl den geringsten Kalium- als auch den geringsten Chlorgehalt aufweist. Im Vergleich zu 800 °C ist die KCl-Freisetzung bei 1200 °C stark erhöht. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur NaCl-Freisetzung bei den Steinkohlen, bei der die Emission von NaCl mit steigender Temperatur abnimmt. Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Alkalispezies kann eine unterschiedliche Bindungsart, als Salz oder silikatisch, sein. Liegen beide als Salz vor, bewirkt eine höhere Temperatur eine schnellere Kinetik der Einbindungsreaktionen, was zu einer niedrigeren Konzentration im Rauchgas führt. Unabhängig von der Bindungsart steigt die Flüchtigkeit der Spezies mit zunehmender Temperatur an. Im Fall von Kalium ist demnach entweder bereits der Großteil silikatisch in der Kohle gebunden, was auch die Untersuchungen von Witthohn ergeben haben [76], oder/und die Einbindungskinetik der vorliegenden Kaliumsalze ist bereits bei

niedrigeren Temperaturen hinreichend schnell. Wobei das Auftreten einer zweiten Phase der Freisetzung von KCl auf eine Mineralphasenreaktion schließen lässt, was auch in Witthohns Untersuchungen bei Steinkohlen nachgewiesen wurde.

5.2.3 Freisetzung unter Druck

An den zwei Steinkohlen ST-D-1 und ST-D-5 und den zwei Braunkohlen HKN-SA und HKT wurde zusätzlich der Einfluss des Drucks auf die Freisetzung der Alkalien während der Verbrennung bei 1200 °C untersucht. Die Versuchsergebnisse der NaCl-Messungen unter Druck sind in Abbildung 32 dargestellt. Trotz der teilweise hohen Fehlerbalken kann man bei der normierten Peakfläche von NaCl eine deutliche Abnahme mit zunehmendem Druck erkennen. Diese ist für ST-D-1 und HKT bei einem Druck von jeweils 9 bar so groß, dass im Massenspektrum keine Peaks für NaCl mehr vorhanden sind. Dementsprechend hat die normierte Peakfläche für diese Versuche den Wert Null.

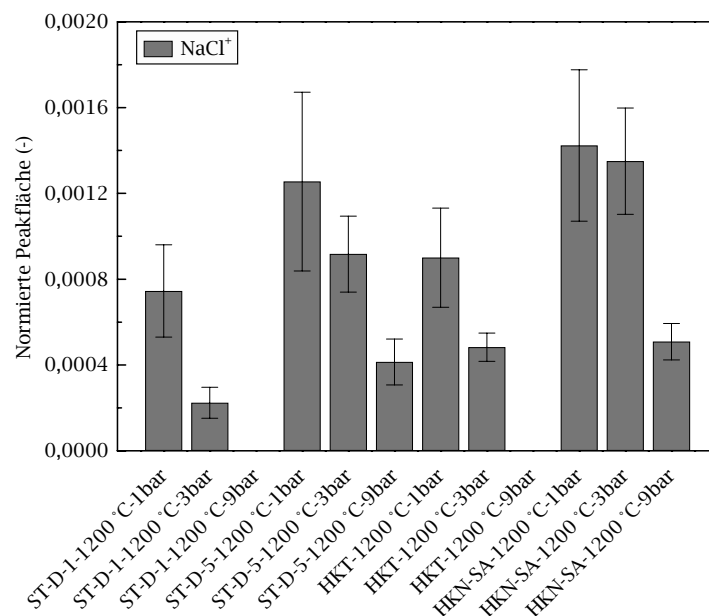


Abbildung 32: Normierte Peakfläche von freigesetztem NaCl während der Verbrennung bei 1200 °C und unterschiedlichem Druck

Die Abnahme der normierten Peakflächen von NaCl mit steigendem Druck ist größtenteils auf eine verringerte Konzentration in der Gasphase zurückzuführen. Im thermodynamischen Gleichgewicht führt die Erhöhung des Gesamtdrucks bei gegebenem Partialdruck der betreffenden Spezies zu einer dem Gesamtdruck reziprok proportionalen Verringerung ihrer Konzentration im Gas. Bei STD-5 und HKN-SA beträgt die normierte Peakfläche von NaCl bei 9 bar nur 33 % der normierten Peakfläche bei einem Druck von 1 bar. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Ergebnissen von Reichelt, der bei der Verbrennung einer Ens Dorf Steinkohle im Druckintervall von 1,1 bis 12,5 bar eine relative Erniedrigung der Alkalikonzentrationen auf 25 bis 33 % festgestellt hat [116]. Die zu „geringe“ Erniedrigung zeigt aber auch, dass die Freisetzung nicht ausschließlich thermodynamisch kontrolliert ist.

5.3 Schlussfolgerungen für kohlegefeuerte GuD-Kraftwerke

Aus den Ergebnissen der Freisetzungsmessungen bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen lassen sich folgende Konsequenzen für kohlebasierte GuD-Kraftwerke herleiten:

- Verwendung einer chlorarmen Kohle. Die Messungen haben gezeigt, dass ein höherer Chlorgehalt der Kohle eine zunehmende Freisetzung von Alkalimetallen in chloridischer Form zur Folge hat. Um die Alkalikonzentrationen im Rauchgas zu minimieren, ist es deshalb ratsam, Kohlen mit einem möglichst geringen Chlorgehalt zu verfeuern.
- Verwendung einer aschereichen Kohle. Kohleasche hat ein großes Einbindungspotential für Alkalien. Im Hinblick auf eine gute Einbindung der Alkalien sollte die verfeuerte Kohle einen ausreichend hohen Anteil an Silizium und Aluminium aufweisen, damit die Alkalien in das alumosilikatische Netzwerk eingebunden werden können.
- Möglichst lange Kontaktzeit zwischen Rauchgas und Asche. Um eine ausreichende Einbindung der Alkalien zu gewährleisten, ist eine hinreichend lange Kontaktzeit zwischen gasförmigen Alkalien und Asche bzw. Schlacke notwendig. Die Verbrennungsführung ist entsprechend anzupassen.
- Einstellung eines hohen Betriebsdrucks. Ein erhöhter Gesamtdruck verringert die Alkalienkonzentration im Rauchgas. Erstrebenswert ist daher ein möglichst hoher

Betriebsdruck der Anlage. Eine beliebig hohe Drucksteigerung ist aus technischen und wirtschaftlichen Gründen jedoch nicht möglich.

Ist es durch die oben genannten Maßnahmen nicht möglich, die Alkalienkonzentration im Rauchgas auf gasturbinenverträgliche Werte zu reduzieren oder können nicht alle oben genannten Maßnahmen realisiert werden, so sind zusätzliche Maßnahmen zur Heißgasreinigung erforderlich. Dies kann z.B. eine separate Alkaliabscheidung mit Gettermaterialien sein. Geeignete Maßnahmen für spezielle GuD-Prozesse werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

6 Untersuchungen zur Alkalieinbindung in der Literatur

6.1 Untersuchte Sorptionsmaterialien

Die zur Alkalienheißgasreinigung im späteren Kraftwerksbetrieb eingesetzten Sorptionsmaterialien sollen nach Möglichkeit die folgenden Eigenschaften besitzen [119]:

- Hochtemperaturkompatibilität,
- hohe Aufnahmegeschwindigkeit der Alkalien,
- hohe Aufnahmekapazität für Alkalien,
- irreversible Sorption, um eine Freisetzung der adsorbierten Alkalien während Prozessschwankungen (ΔT , ΔP) zu verhindern.

Unter Hochtemperaturkompatibilität wird sowohl die thermische als auch mechanische Beständigkeit unter Prozessbedingungen verstanden. Bei den in der Literatur betrachteten Prozessen sind dies Temperaturen bis 900 °C und Drücke bis zu 10 bar. Die Einbindungskinetik sollte so schnell sein, dass sich ein Heißgasstrom durch das Durchströmen einer nicht zu voluminösen Schüttung reinigen lässt. Die Aufnahmekapazität des Sorptionsmaterials für Alkalien sollte möglichst hoch sein, um die Menge des benötigten Materials möglichst gering halten zu können. Sollte es durch die Schüttung nicht gelingen, alle Alkalien zurückzuhalten, so sollten die im Heißgas verbleibenden Alkalien möglichst in eine weniger korrosive Form umgewandelt werden. Nicht zuletzt sollte die Einbindung der Alkalien in das Sorptionsmaterial irreversibel erfolgen, um zu vermeiden, dass während Prozessschwankungen die zuvor an das Material adsorbierten Alkalien wieder freigesetzt und an das Prozessgas abgegeben werden.

In der Literatur sind in den letzten 25 Jahren zahlreiche Untersuchungen an verschiedenen Sorptionsmaterialien beschrieben worden. Da die Forschung nach einem geeigneten Sorptionsmaterial für die Heißgasreinigung bei Druckwirbelschichtverfahren der 1. Generation im Vordergrund stand, wurden beinahe alle Versuche unter oxidierenden Bedingungen im Temperaturbereich von 800 – 900 °C durchgeführt, wobei Drücke von 1 - 11 bar realisiert wurden [120, 121, 122, 123]. Versuche unter reduzierenden Bedingungen, wie sie in Anlagen zur Kohlevergasung vorkommen, wurden dagegen nur in den letzten Jahren und in sehr geringem Maße durchgeführt [124, 125, 126, 127].

Nahezu alle in der Literatur beschriebenen Sorptionsmaterialien waren Alumosilikate. Eine ausführliche Zusammenstellung aller untersuchten Sorptionsmaterialien findet sich bei Turn et al. [128]. Nur Jain und Young [129] führten Untersuchungen an Dolomit, welches ansonsten dem Wirbelbett bei der Wirbelschichtverbrennung zur Schwefelreduktion zugegeben wird [130], jedoch ohne den gewünschten Erfolg, durch. Tabelle 4 zeigt eine Zusammenstellung der am häufigsten untersuchten Sorptionsmaterialien. Diese unterscheiden sich vorwiegend im Verhältnis von Silizium zu Aluminium und in den vorhandenen Nebenelementen.

Tabelle 4: Zusammensetzung häufig untersuchter Sorptionsmaterialien in Massen-%

Material	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Literatur
Diatomeenerde	5	92	-	-	-	-	-	-	120, 121, 123, 129, 131, 132, 133, 134
Bauxit	81-88	7-11	-	1,2-4,8	3-3,5	-	-	-	119, 122, 125, 126, 129, 132, 133, 135, 136, 137, 138
Kaolinit	45	52	-	0,8	2,2	-	-	-	120, 122, 133, 139, 140, 141, 142
Emathlit	9,8-14	66-74	1,4-2,8	0,4-3,5	0,4	2-5	0,1-1,2	0,1	120, 121, 123, 125, 129, 133, 135, 136, 143, 144
Silica Gel	-	100	-	-	-	-	-	-	120, 129, 132, 138
Burgess Nr. 10	38,6	45	-	-	-	-	-	-	120, 132
Attapulgis Ton	12	68	10-11						120, 129, 132, 143
Dolomit	CaCO ₃ /MgCO ₃ (56 / 42)								120, 129
Alpha-Al ₂ O ₃	99,5	-	-	-	-	-	-	-	120, 132, 135

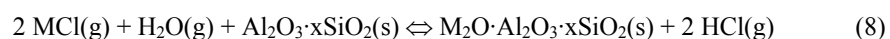
So zahlreich die Untersuchungen in der Literatur durchgeführt worden sind, so verschieden sind auch die dort gefundenen Ergebnisse bezüglich der Aufnahmefähigkeit und des maximalen Rückhalts für Alkalien der einzelnen untersuchten Sorptionsmaterialien. Dies liegt

zum einen an der Vielzahl der gewählten Untersuchungsbedingungen. So wurden bei verschiedenen Autoren zum Beispiel unterschiedliche Gasatmosphären, Temperaturen und Drücke eingestellt oder die Strömungsgeschwindigkeiten des Prozessgases variiert. Zum anderen wurden auch stets unterschiedliche Verfahren zur Gasanalytik bzw. zur chemischen Analyse der Sorptionsmaterialien vor und nach den Versuchen verwendet. Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens wurden überwiegend thermogravimetrische oder Festbettversuche durchgeführt. Thermogravimetrische Versuche und Einzelpartikeluntersuchungen wurden vorwiegend zur Bestimmung des Einflusses der Alkalikonzentration im Gas [119, 139, 143], der Gaszusammensetzung [120, 121, 131, 139, 143, 144], des Gasflusses [135], der Sorptionstemperatur [135, 136, 143], der Partikelgröße [135] und der Auslagerungszeit [119, 120, 133, 139, 143] auf das Sorptionsverhalten genutzt. Daneben wurden die auf diese Weise erhaltenen Daten zur Modellierung der Kinetik des Sorptionsverhaltens eines einzelnen Partikels verwendet [119, 135, 136, 139, 143]. Festbettversuche dienten der Ermittlung des Einflusses der Sorptionstemperatur [120, 122, 129, 132, 133], der Gasgeschwindigkeit [132, 133], der Verweilzeit [132, 133, 137, 143], der Feuchtigkeit des Gases und der Gaszusammensetzung [120, 123, 133, 138], insbesondere der Konzentration von SO₂ [123, 132, 137] und HCl [120, 123, 133] auf das Sorptionsverhalten. Die untersuchten Gase waren simulierte Abgase, Inertgase und Luft.

Wegen der beschriebenen Vielfalt der Versuchsbedingungen weichen die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse der Sorptionsmessungen teilweise sehr stark voneinander ab. Trotzdem soll im folgenden ein kurzer Überblick über die bisher gefunden Ergebnisse gegeben werden. Obwohl die beschriebenen Untersuchungen größtenteils unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt wurden, lassen sich diese Ergebnisse zumindest qualitativ auch auf reduzierende Bedingungen übertragen [124, 125, 126, 127].

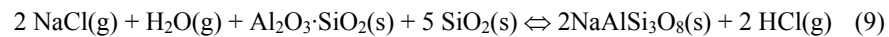
6.1.1 Sorptionsmaterialien mit hohem Siliziumdioxidgehalt

Zahlreiche thermodynamische Rechnungen von Mulik [121], Bachovchin [143], Scandrett und Clift [145] sowie Singh et al. [146] wurden durchgeführt, um die Reaktion von Alumosilikaten mit in der Gasphase vorliegenden Alkalichloriden zur Bildung nicht flüchtiger Verbindungen zu untersuchen. Dadurch wurde ein vereinfachtes Reaktionsschema vorgeschlagen:

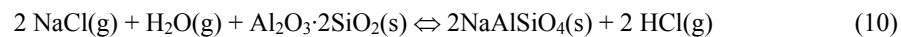


wobei M entweder Natrium oder Kalium ist.

Die Bildung der Phasen hängt demnach vom Siliziumgehalt des Sorptionsmaterials ab. Punjak et al. [119] sagten für Materialien mit hohem Siliziumgehalt in Verbindung mit gasförmigen NaCl die Bildung von Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) nach der Gleichung



voraus. Diese Reaktion wurde von Scandrett und Clift [138, 145] durch thermodynamische Rechnungen bestätigt. Im Falle niedriger Siliziumgehalte wird die Bildung von Nephelin bzw. Karnegeit (NaAlSiO_4) nach der Formel



bevorzugt. Bei sehr hohem Siliziumüberschuss können sich auch reine Alkalisilikate bilden, diese weisen jedoch, ebenso wie Alkalialuminate im Falle von reinem Aluminiumoxid, einen deutlich höheren Alkalipartialdruck als Alkalialumosilikate auf [138, 145].

Zu den untersuchten Alumosilikaten mit hohem Siliziumgehalt gehörten unter anderem Emathlit, Kaolinit und Diatomeenerde, deren Eigenschaften aufgrund ihrer guten Eignung als Sorptionsmaterial kurz dargestellt werden sollen. Diese Sorptionsmaterialien wurden sowohl thermogravimetrisch als auch durch Schüttungsversuche unter verschiedenen Gasatmosphären getestet.

Emathlit

Bachovchin [143] setzte 6,4 x 6,4 x 2 mm große Emathlit-Pellets einer N_2 -Atmosphäre mit 4,6 % H_2O und 10 ppm NaCl bei 850 °C und 1 bar Druck aus. Nach 150 Stunden betrug die Natriumaufnahme 33 mg/g Sorbent. Hingegen wurde Chlor nur in geringen Mengen von 0,1 mg/g Sorbent aufgenommen, ein Indiz für die chemische Einbindung des Natriums in die Alumosilikat-Matrix und Gültigkeit von Gleichung 8. Im Innern der Pellets hatte sich Albit gebildet, an der Oberfläche dagegen eine gläserne Schicht aus $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Die Bildung dieser Schicht erschwert die weitere Diffusion von Natrium in das Pelletinnere. Als Beweis für diese Vermutung lassen sich Experimente von Punjak [119] und Uberoi [136] heranziehen. Sie führten Versuche mit 0,5 mm dicken Emathlit-Flocken in einer simulierten Rauchgasatmosphäre mit 80 % N_2 , 15 % CO_2 , 3 % O_2 und 2 % H_2O bei 1 bar Druck durch. Die Alkalikonzentration betrug 150 ppm_{vol} NaCl. In diesen Versuchen wurde eine

Maximalkapazität an Natrium von 150 mg/g Sorbent festgestellt. Chlor wurde im beladenen Getter nicht gefunden. Durch die Röntgenanalyse nach dem Versuch wurde Albit als die Hauptalkaliphase identifiziert. Zur Überprüfung der Gültigkeit von Gleichung 9 führte Bachovchin [143] vergleichende thermogravimetrische Versuche bei 850 °C in N_2 , $N_2 + H_2O$ und $N_2 + H_2O + NaCl$ durch. Nur im Falle des Vorhandenseins von Wasserdampf und Natriumchlorid wurde eine Gewichtsänderung der Probe festgestellt. Ähnliche Ergebnisse erhielten Rieger und Mönter [144], welche Untersuchungen bei 850 °C in N_2 bzw. $N_2 + 2\%$ H_2O mit jeweils 100 ppm_{vol} NaCl durchführten. Hier führte das Wasser zu einer Vervierfachung der Alkaliaufnahme nach 8 h Versuchsdauer. Der Einfluss der Temperatur auf die Alkaliaufnahme von Emathlit wurde von Uberoi [136] und von Bachovchin [143] untersucht und im Temperaturbereich von 750–900 °C keine Wirkung auf das Sorptionsvermögen festgestellt. Bachovchin führte auch einen Langzeitversuch über 6 Monate in einer N_2 / H_2O Atmosphäre mit einer Alkalikonzentration von nur 0,02 ppm_{vol} durch. Nach dem Versuch wurde im Material 0,2 Massen-% Na gefunden, ein Beweis dafür, dass sich mit Emathlit eine Alkalikonzentration von < 20 ppb_{vol} erreichen lässt. McLaughlin [120, 147] untersuchte den Einfluss von HCl auf die maximale Aufnahmekapazität und den maximalen Rückhalt von Emathlit in einer N_2 / H_2O Atmosphäre, der 0 - 160 ppm_{vol} HCl zugesetzt waren. Während die maximale Aufnahmekapazität unter dem Einfluss von HCl von 14 Massen-% Na auf 4 % abnahm, änderte diese Konzentration von HCl die maximal erzielbare Reinheit des Gases bezogen auf die Alkalikonzentration nicht. McLaughlin stellte keinen Einfluss von HCl auf die Sorptionseigenschaften von Emathlit fest, räumte aber selbst Fehler bei der Messmethode ein.

Diatomeenerde

Diatomeenerde wurde von Lee und Johnson [123, 132] und Jain und Young [129] untersucht. Letztere führten Versuche mit einer Schüttung bei 790 und 900 °C und 10 bar mit 2 - 40 ppm_{vol} NaCl in einem Luft / H_2O Gemisch durch. Höhere Wasserkonzentrationen im Trägergas führten zu verbesserter Aufnahme, ebenso eine Erhöhung der Verweilzeit des Gases in der Schüttung. Bis zu 98 % Rückhalt wurde erreicht. Allerdings wurden diese Messungen mit Hilfe eines Flammenphotometers zur Gasanalytik durchgeführt, was aus in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Gründen Zweifel an der Qualität der Messergebnisse aufkommen lässt. Ähnliche Alkalirückhalte ermittelten jedoch auch Lee und Johnson [123, 132]. Sie

fanden einen Rückhalt von bis zu 96 % in simulierter Rauchgasatmosphäre mit 100 ppm_{vol} NaCl. Eine Verminderung der Kontaktzeit des Gases mit der Schüttung von 0,2 auf 0,1 s führte zu einer Reduktion auf 86 %. Eine Veränderung der Gasgeschwindigkeit von 25 auf 160 cm/s änderte nichts am Ergebnis. Jedoch kam es bei sehr langsamen Fließgeschwindigkeiten von < 10 cm/s zu einem Abfall des Alkalirückhaltes auf lediglich 10 %. In diesem Fall war die Durchmischung des Gases innerhalb der Schüttung nicht mehr groß genug, um allen Alkalien den Kontakt mit der Sorptionsmaterialoberfläche zu ermöglichen. Die Stoffübertragung des NaCl im Heißgas war hier der hemmende Faktor. Der Rückhalt von KCl lag mit 98 % in ähnlicher Größenordnung wie bei NaCl. Das Molverhältnis von Na/Cl im Sorptionsmittel lag bei 8:1. Als Hauptalkaliphase nach den Sorptionsversuchen wurde reines Natriumsilikat (Na₂SiO₃) gefunden.

Kaolinit

Punjak und Shadman [119, 139] untersuchten Kaolinit in N₂ und Luft mit NaCl und KCl und fanden heraus, dass mit einer Schüttung ein Rückhalt von über 90 % erreicht werden konnte. Es wurde lediglich Na und K zurückgehalten, Chlor wurde in der Probe nicht gefunden, was auf eine chemische Reaktion mit der Kaolinitmatrix hindeutet. In einer simulierten Rauchgasatmosphäre mit 2 % H₂O und 230 ppm_{vol} NaCl wurde eine maximale Gewichtszunahme des Getters von 266 mg/g Sorbent erreicht. Der gleiche Versuch in einer trockenen Stickstoffatmosphäre führte zu einer maximalen Natriumaufnahme von 52 mg/g Sorbent. Im Vergleich der beiden Versuche macht sich wieder der starke Einfluss von Wasser auf die Einbindung bemerkbar. Mit Verringerung der Alkalikonzentration im Trägergas wurde die maximale Aufnahmekapazität von Kaolin für Natrium geringer. Die Röntgenanalyse identifizierte Nephelin (NaAlSiO₄) als die Hauptalkaliphase. Die im Versuch erreichte Aufnahme von NaCl ist etwas geringer als die rechnerisch ermittelte maximale Aufnahme von Natrium bei voller Umsetzung nach Gleichung 10. Mulik und Ciliberti [140, 141, 142] untersuchten Kaolinit thermogravimetrisch in verschiedenen Atmosphären, darunter auch N₂ und N₂ / 10 % H₂ und ermittelten eine erhöhte Gewichtszunahme des Sorptionsmittels unter reduzierenden Bedingungen.

Reines Silizium scheidet als Sorptionsmaterial aus [120, 129, 132]. Bei allen in der Literatur beschriebenen Untersuchungen mit NaCl kam es durch die Bildung einer Glasschicht aus

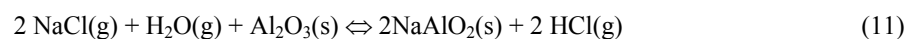
Natriumsilikat an der Oberfläche der Partikel zu Beginn der Messungen zu einer Hemmung der weiteren Aufnahme von Alkalien.

6.1.2 Sorptionsmaterialien mit hohem Aluminiumoxidgehalt

Bauxit ist das von allen am häufigsten untersuchte Sorptionsmaterial. In vielen Fällen wurde dieses Material aufgrund seiner bekannt guten Sorptionseigenschaften als Referenzmaterial eingesetzt. In einem Fall wurde ein Bett aus Bauxit in einem 71 MW_{el} Druckwirbelschichtkraftwerk benutzt, um zeitabhängig die Alkalien im Abgas zu messen [148]. Diese Methode wurde AASB (Activated Bauxite Sorber Bed) genannt und im Argonne National Laboratory, USA entwickelt [149]. Die Aufnahmefähigkeit von Bauxit wurde bei dieser Methode als so gut eingeschätzt, dass die Gesamtmenge der vom Absorberbett aufgenommen Alkalien mit der insgesamt im Abgas vorhandenen Alkalimenge gleichgesetzt wurde.

Da der Siliziumgehalt von Bauxit im Vergleich zu den oben beschriebenen Sorptionsmaterialien (vgl. Tabelle 4) mit 7 - 11 % sehr gering ist, kann der hohe erreichbare Alkalirückhalt nicht allein auf chemischer Einbindung beruhen. Positiv wirken sich bei diesem Material vor allem seine enorme spezifische Oberfläche von 87,3 [128] – 220 m²/g [132] und das hohe spezifische Porenvolumen von 0.325 cm³/g [132] aus.

Bei keinem anderen Sorptionsmaterial gehen die Meinungen über den Sorptionsmechanismus weiter auseinander als bei Bauxit. Lee und Johnson [132] führten Sorptionsversuche mit Bauxit in einer trockenen simulierten Rauchgasatmosphäre mit 80 ppm_{vol} NaCl bzw. KCl bei 800 – 880 °C und Drücken von 1-10 bar durch. Dabei wurden Rückhalte von über 98 % erreicht. Untersuchungen des Getters nach dem Versuch wiesen molare Verhältnisse von Natrium zu Chlor von 1:1 auf, woraus Lee und Johnson eine reine Physisorption der Alkalien an Bauxit postulierten. In späteren TG Experimenten fanden sie, dass 50 % des hier sorbierten NaCl wasserlöslich waren. Daraus schlossen sie zum einen auf die Physisorption von NaCl und zum anderen auf eine Reaktion von Natrium mit dem Aluminiumoxid des Bauxits zu NaAlO₂, welches wasserlöslich ist. Berechnungen von Scandrett und Clift [145] zeigen jedoch, dass eine Reaktion von Natrium und Kalium mit reinem Aluminiumoxid nach der Gleichung



bei Temperaturen größer 530 °C thermodynamisch nicht begünstigt wird. In späteren Untersuchungen relativierten Lee und Johnson ihre Ergebnisse. Bei den späteren Versuchen, die im Gegensatz zu den anfänglichen Versuchen in simuliertem Rauchgas mit einigen Prozent Wasser [122] erfolgten, wurde der Sorptionsmechanismus von Alkalien an Bauxit aus einer Kombination von Physisorption und Chemisorption erklärt. Letzteres konnte vor allem beim Vorhandensein von ausreichend Wasser beobachtet werden.

Punjak et al. [119, 139] untersuchten 0,5 mm große Bauxit-Flocken thermogravimetrisch bei 800 °C und 1 bar Druck in einer simulierten Rauchgasatmosphäre mit 185 ppm_{vol} NaCl und fanden als maximale Aufnahmekapazität für Natrium etwa 150 mg/g Sorptionsmaterial nach bereits 6 h. Das Abschalten der NaCl – Quelle unter Beibehaltung des Rauchgasflusses führte zu einer Abnahme der aufgenommenen Alkalimenge um 10 % innerhalb von 2 Stunden, für die nächsten 30 Stunden änderte sich das Gewicht der Probe nicht mehr.

Die Gewichtsabnahme der Probe nach dem Entfernen der Quelle wurde mit der Freisetzung von physisorbiertem NaCl begründet, die restlichen 90 % des aufgenommenen Natriums waren demnach chemisch gebunden. Tatsächlich konnte durch Röntgenanalysen die Bildung von Nephelin und Karnegeit (NaAlSiO_4) und damit eine chemische Reaktion nachgewiesen werden.

Ebenso gegensätzliche Aussagen gibt es über den Einfluss der Temperatur auf das Sorptionsvermögen von Bauxit. Während sich bei Lee et al. [123, 132] eine Reduktion der Aufnahme mit steigender Temperatur zeigte, wiesen Uberoi et al. [136] in anderen Versuche nach, dass eine Änderung der Prozesstemperatur lediglich eine Veränderung in der Kinetik, nicht jedoch im maximalen Aufnahmevermögen bewirkte.

Turn und Kinoshita [125, 126] benutzten ein 90 cm langes Bett aus Bauxitkügelchen, um das Abgas aus einer Biomassevergasung zu reinigen. Das Heißgas mit einer Temperatur von 725 °C besaß eine Zusammensetzung von 55 % N_2 , 18 % CO_2 , 12 % CO und einen Rest aus Kohlenwasserstoffen. Die Alkalikonzentrationen betrugen 28 - 53 ppm Kalium und 8 - 11 ppm Natrium, die Chlorkonzentrationen lagen mit 1309 – 2119 ppm deutlich höher. Während der Tests konnten die Konzentrationen von Natrium und Kalium um 92 bzw. 99 % gesenkt werden. Eine Vergrößerung der Verweilzeit von 0,5 auf 1,2 s hatte ebenso wie die Veränderung der Partikelgröße zwischen 2,4 und 4,8 mm keinen Effekt auf das Sorptionsverhalten. Die Versuche ergaben ein gleich hohes Sorptionsvermögen für Bauxit wie für das ebenfalls getestete Emathlit.

Wie die Ausführungen des vergangenen Abschnitts belegen, herrscht große Uneinigkeit über den Sorptionsmechanismus an Bauxit. Luthra und Leblanc [150] zeigten durch Thermogravimetrie und anschließende thermodynamische Modellierungen, dass die Bindungskräfte einer möglichen Physisorption bei Temperaturen von 800 - 900 °C durchaus ausreichen, um NaCl an α -Al₂O₃ oder Bauxit zu adsorbieren.

6.2 Alkalieinbindungsmechanismen

Für die Alkalisorption an Alumosilikaten kommen vorwiegend drei unterschiedliche Sorptionsmechanismen in Betracht. Zum einen die Einbindung von Alkalien in das alumosilikatische Netzwerk (Chemisorption) und zum anderen die Anlagerung an der Oberfläche (Physisorption). Dazu kommt noch die Einlagerung von Na und K auf Zwischengitterplätzen des Netzwerks.

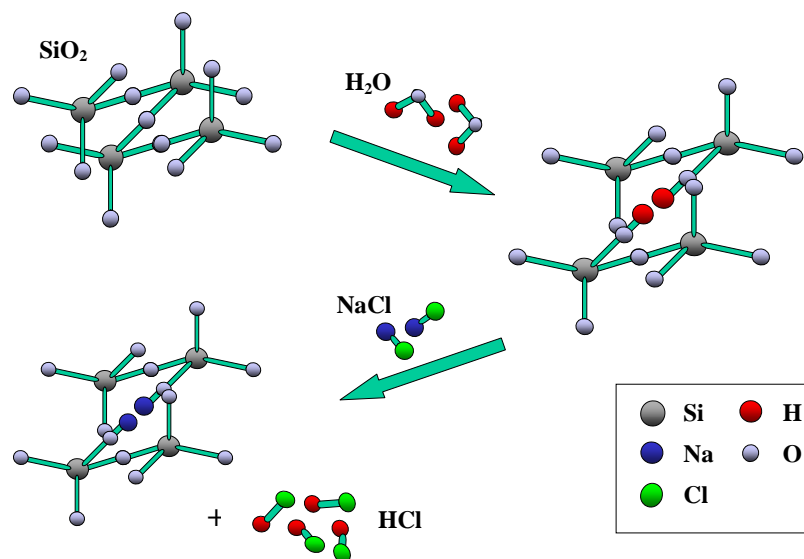


Abbildung 33: Einbau von Natrium in ein SiO₂-Netzwerk durch Chemisorption

Abbildung 33 zeigt den Ablauf der Chemisorption von Natrium in ein SiO₂-Netzwerk nach Uberoi et al. [136]. Durch Anlagerung von Wasser wird die Si-O-Si -Bindung unter Bildung von Hydroxylgruppen aufgebrochen (Hydrolyse). Im nächsten Schritt wird der Wasserstoff

durch Natrium substituiert, wobei sich der frei gewordene Wasserstoff mit dem vom Natrium abgespalteten Chlor verbindet (Absorption).

Abbildung 33 verdeutlicht auch, warum die Sorption von NaOH noch einfacher zu erreichen ist, als zum Beispiel die Sorption von NaCl. NaOH kann analog zum H_2O die Si-O-Si – Bindung angreifen. Außerdem wird der negative Einfluss von hohen HCl Konzentrationen im Heißgas sichtbar, die das Gleichgewicht der Reaktion (vgl. Gleichung 8) verschiebt und die Einbindung erschwert [136].

Die durch chemische Reaktion erzeugten Bindungen sind sehr stark. Die Diffusion von Alkalien von der Oberfläche ins Innere des Sorptionsmaterials geschieht durch Diffusion einzelner Alkaliatome im Netzwerk in Richtung des Konzentrationsgradienten. Wurde der Einbindungsmechanismus der chemischen Sorption an dieser Stelle aus Vereinfachungsgründen nur für die Sorption an reinem Siliziumdioxid gezeigt, so ist er auch der Hauptmechanismus für die Einbindung von Alkalien in Alumosilikate.

Der zweite wichtige Sorptionsmechanismus ist die Physisorption. Die Physisorption beruht auf van der Waals- oder Dispersionskräften, relativ schwachen intermolekularen Kräften [125, 150]. Die physikalische Adsorption erreicht sehr schnell ein Gleichgewicht und ist reversibel, wenn der Partialdruck der zu sorbierenden Komponente im Gasstrom verringert wird. Luthra und LeBlanc [150] zeigten sowohl rechnerisch als auch in Versuchen, dass eine physikalische Sorption von Natriumchlorid an Al_2O_3 möglich ist. Da die Bindungen im Vergleich zu einer chemischen Sorption sehr schwach sind, kommt eine effektive Alkalireinigung durch diesen Mechanismus nur dann in Frage, wenn der Getter genügend Poren besitzt, in denen die Alkalien eingeschlossen werden können.

Eine weitere Möglichkeit der Einbindung von Alkalien in Alumosilikate besteht durch interstitiellen Einbau von Na und K auf Zwischengitterplätzen des Alumosilikat-Netzwerks. Verantwortlich dafür sind negative Raumladungen zwischen den einzelnen Schichten des Netzwerks [120]. Da Lösung von Na und K vor allem in Gläsern eine Rolle spielt, ist sie unterhalb von 1000 °C aufgrund der durch die geringen Temperaturen kaum vorhandenen Glasbildung nur von untergeordneter Bedeutung. Bei Temperaturen größer als 1000 °C nimmt die Bedeutung dieses Sorptionsmechanismus zu.

7 Alkalireinigung bei der Druckwirbelschichtfeuerung der 2. Generation

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, muss die Alkalireinigung bei der DWSF 2. Generation auf dem Temperaturniveau der Druckwirbelschichtfeuerung (ca. 750 °C) und in reduzierender Atmosphäre stattfinden. Die meisten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Alkalisorption in diesem Temperaturbereich wurden aber unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt (vgl. Kapitel 6.1), so dass sie nicht einfach auf diese Technologie übertragen werden können. Daher wurden Sorbentien für den Einsatz unter den Bedingungen der DWSF 2. Generation untersucht [111, 151, 152].

7.1 Thermochemische Rechnungen zur Ermittlung potentieller Sorptionsmaterialien

Unter Verbrennungsbedingungen zeigen vor allem Alumosilikate gute Sorptionseigenschaften. Deshalb wurden sie auch für die DWSF 2. Generation untersucht. Günstige Zusammensetzungen für potentielle Sorptionsmaterialien wurden durch thermochemische Rechnungen mit FactSage und der FACT-Datenbank ermittelt. Für die Systeme $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden die stabilen Phasen, die Phasenbereiche und die Alkalipartialdrücke für diese Bereiche berechnet (Abbildung 34 und Abbildung 35). In den Diagrammen sind die NaCl- und KCl-Partialdrücke angegeben, weil NaCl und KCl als die flüchtigsten Spezies unter diesen Bedingungen bestimmt wurden (vgl. Kapitel 5)

Für die Rechnungen gelten folgende Bedingungen: a) Kraftwerksatmosphäre: reduzierende Gaszusammensetzung, d.h. 60 % N_2 , 12,5 % CO_2 , 11,5 % CO , 10 % H_2O , 5,97 % H_2 , 0,03 % HCl , 10 bar, 750 °C; b) Versuchsbedingungen: 94 % He , 3 % H_2O , 3 % H_2 , 60 ppm HCl , 1 bar, 750 °C. Durch die vergleichenden Rechnungen mit Kraftwerksatmosphäre und Versuchsatmosphäre für die HDMS-Versuche können die Ergebnisse der Versuche auf reale Bedingungen im Kraftwerk übertragen werden.

Die niedrigsten Alkalichloridpartialdrücke ergeben sich in den Bereichen, in denen Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) und Orthoklas bzw. Mikroklin (KAlSi_3O_8) stabil sind. Hier ergeben sich jeweils Alkalikonzentrationen < 0,1 ppmv. Die Rechnungen zeigen weiterhin, dass diese Phasen thermodynamisch mit Alumosilikaten gebildet werden, deren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis $\ll 1$ ist. Dabei haben Alumosilikate mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von ca. 0,17 die größte

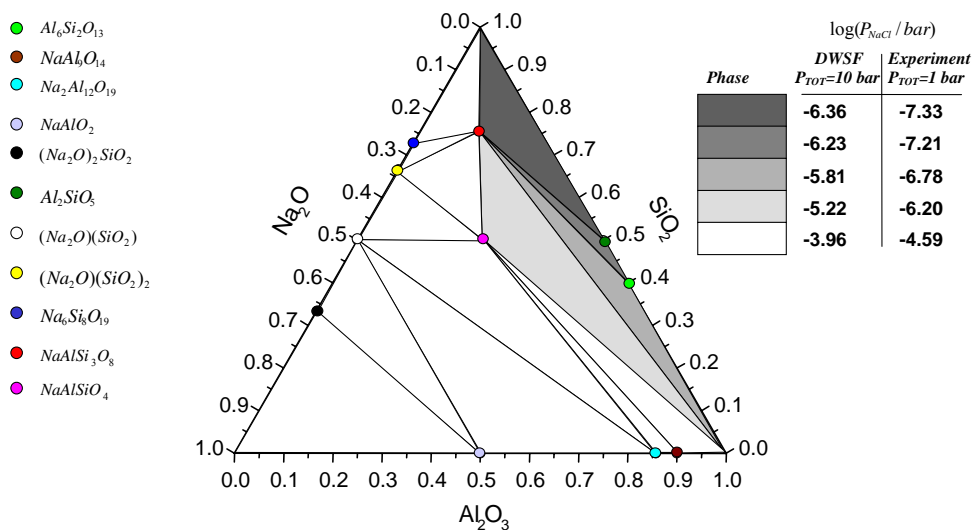


Abbildung 34: NaCl-Partialdrücke über Phasengebieten des Systems Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3 in reduzierender Gasatmosphäre bei 750 °C

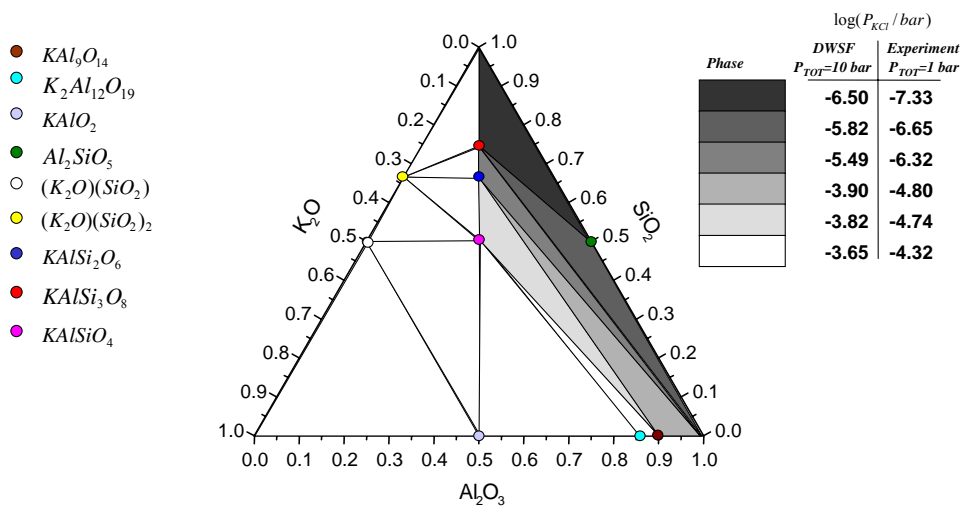


Abbildung 35: KCl-Partialdrücke über Phasengebieten des Systems K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 in reduzierender Gasatmosphäre bei 750 °C

Kapazität zur Einbindung von Alkalien unter Bildung von Albit bzw. Mikroklin als stabilste Phase. In Alumosilikaten mit diesem Verhältnis können bis zur vollständigen Reaktion zu Albit bzw. Mikroklin 20 Mol% Alkalioxide eingebunden werden.

Aus den berechneten Partialdrücken über den Alkalialumosilikat-Phasen lassen sich die im Experiment und im späteren Kraftwerksbetrieb zu erwartenden Alkalikonzentration im Heißgas berechnen. Es zeigt sich, dass die berechneten Konzentrationen für NaCl und KCl in der Kraftwerksatmosphäre niedriger liegen als die entsprechenden Konzentrationen unter experimentellen Bedingungen. Als Grund hierfür ist der hohe Druck von 10 bar im Kraftwerk zu sehen. Dieser Vorteil wird teilweise durch die sich ergebende hohe Konzentration von HCl unter Gleichgewichtsbedingungen wieder kompensiert.

Für die experimentellen Untersuchungen wurden die in Tabelle 5 aufgelisteten Sorptionsmaterialien ausgewählt. Es handelt sich um teilweise modifizierte, technische Materialien. Die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisse liegen innerhalb und außerhalb des Bereichs, der sich aus den thermodynamischen Rechnungen ergibt, um die Anwendbarkeit der Rechnungen zu überprüfen.

Tabelle 5: Für die Untersuchungen ausgewählte, potentielle Sorptionsmaterialien und ihre chemischen Analysen (alle Angaben in Mass.%)

Sorptionsmaterial	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Glühverlust
Weipa-Bauxit (WB)	56,9	4,75	5,42	2,39	0,01	0,02	n. b.	n. b.	24,6
WB + SiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/1$)	44,12	26,16	4,20	1,85	<0,01	0,02	n. b.	n. b.	19,07
WB + SiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/4$)	24,32	59,29	2,32	1,02	<0,01	<0,01	n. b.	n. b.	10,51
WB + SiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/8$)	15,68	73,76	1,49	0,66	<0,01	<0,01	n. b.	n. b.	6,78
Kaolin	35,91	41,73	1,39	1,42	0,04	0,3	0,22	0,06	14,3
Mullit	64,64	28,25	0,19	0,17	<0,01	0,36	0,05	0,04	n. b.
Schamott	58,40	36,38	1,03	2,59	0,04	0,08	0,05	0,06	n. b.
Diatomeenerde	4,73	79,61	1,33	0,22	0,05	0,07	0,46	0,71	n. b.
Silikagel	<0,20	89,24	0,20	0,17	0,22	0,12	0,18	0,04	13,1
Bentonit	13,42	50,72	4,29	0,74	1,49	1,08	2,94	3,49	n. b.

7.2 Experimentelle Untersuchungen zur Alkalisorption

7.2.1 Thermodynamik der Alkalisorption

Zur Untersuchung der Thermodynamik der Alkalisorption wurden Auslagerungsexperimente durchgeführt. Dafür wurden die Sorptionsmaterialien (95 Mass.%) mit $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$ (5 Mass.%) gemischt und zu Pillen verpresst. Die Pillen wurden für 50 h bei 750 °C unter reduzierender Gasatmosphäre (95 % Ar, 4 % H_2 und 1 % H_2O) ausgelagert. Nach den Experimenten wurden die Proben mittels XRD analysiert.

Tabelle 6: Na-haltige Phasen in Sorptionswerkstoffen + 5 % Na_2O nach 50 h Auslagerung in reduzierender Atmosphäre (95 % Ar, 4 % H_2 , 1 % H_2O) bei 750 °C

Sorptionsmaterial	original	nach Auslagerung
Weipa-Bauxit (WB)	-	NaAlSiO_4 (Nephelin)
WB + SiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/1$)	-	NaAlSiO_4 (Nephelin, Carnegeit)
WB + SiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/4$)	-	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albit), $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$
WB + SiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/8$)	-	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albit), $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$
Kaolin	-	amorph
Mullit	-	NaAlSiO_4 (Nephelin), $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$
Schamott	-	NaAlSiO_4 (Nephelin)
Diatomeenerde	-	amorph
Silikagel	-	amorph
Bentonit	-	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albit), NaAlSiO_4 (Nephelin)

In Tabelle 6 sind die Na-haltigen Phasen der untersuchten Sorptionswerkstoffe zusammengestellt. Die aus den thermodynamischen Rechnungen gefolgerte Anforderung an das Sorptionsmaterial, mit Na-Spezies Albit zu bilden, erfüllen von den untersuchten Werkstoffen nur der mit SiO_2 angereicherte Weipa-Bauxit mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 0,25$ und Bentonit. Dies war aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Werkstoffe mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis $\leq 0,25$ zu erwarten. Bei den anderen Sorptionswerkstoffen bildet sich erwartungsgemäß kein Albit sondern die entsprechend der Zusammensetzung zu erwartenden Phasen, in den meisten Fällen Nephelin. Eine Bildung von Albit aufgrund von Inhomogenitäten in der Werkstoffzusammensetzung wird nicht beobachtet. Bei

Diatomeenerde und Silikagel reicht der Al_2O_3 -Gehalt des Werkstoffs für die Bildung von Albit nicht aus. Hier wird das Natrium in eine amorphe Silikatphase eingebunden.

Nach analogen Auslagerungsversuchen mit Kaliumoxid und Bentonit bzw. Bauxit konnte nur im beladenen Bentonit Mikroklin (KAlSi_3O_8) röntgenografisch nachgewiesen werden.

7.2.2 Sorptionsvermögen der Getter

Das Sorptionsvermögen der Getter wurde mit einer Durchflussapparatur (Abbildung 36) mit angekoppeltem Hochdruckmassenspektrometer (HDMS) untersucht. Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung findet sich bei Wolf [111].

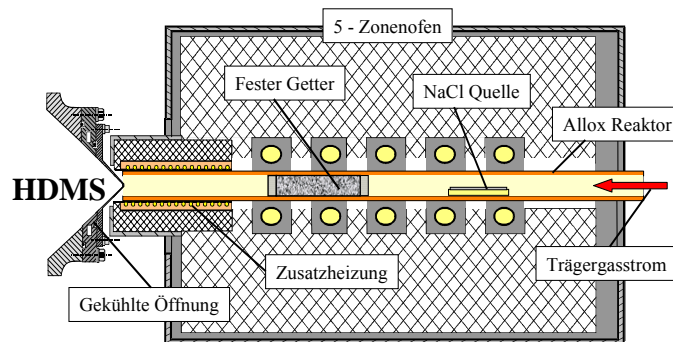


Abbildung 36: Durchflussapparatur für die Getterversuche

Es wurden quantitative Messungen zur Alkalieinbindung in die Sorptionsmaterialien Weipa-Bauxit, Mullit, Bentonit und Silikagel in reduzierender Atmosphäre (Gasstrom 4 l/min, 94 % He, 3 % H_2O , 3 % H_2 , 85 ppm NaCl oder 80 ppm KCl) durchgeführt.

Zur Ermittlung der Aufnahmekapazität der Getter wurden diese 52 bzw. 192 h ausgelagert. Dabei wurde mit dem HDMS in regelmäßigen Abständen die Gaszusammensetzung analysiert, um zu ermitteln, ab welchem Zeitpunkt die Alkalikonzentration im Gas hinter der Schüttung konstant bleibt, sich also das System in einem stationären Zustand befindet. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die höchste Natriumaufnahme wird mit Bauxit (54 mg/g) und Bentonit (60 mg/g) erreicht. Diese Sorptionsmaterialien haben beide eine hohe Porosität. Der hochdichte Mullit zeigt hingegen

eine sehr geringe Alkaliaufnahme (5 mg/g). Beim Silikagel (30 mg/g) bildet sich an der Oberfläche eine Glasschicht, die eine weitere Alkaliaufnahme behindert.

Die beiden vielversprechendsten Materialien, Bauxit und Bentonit, wurden in weiteren Versuchen 192 h in der Durchflussapparatur im He/H₂O/H₂ Gasstrom mit 85 ppm_{vol} NaCl belassen. Dabei ließ sich die Beladung des Bauxits mit Natrium auf 77 mg/g steigern, Bentonit zeigte sogar eine Aufnahme von 114 mg/g.

Die nach 52 (192) h in den Sorptionsmaterialien nachgewiesene Konzentration an Kalium liegt für Bauxit mit 44 (62) mg/g etwa 50 % niedriger als für Bentonit mit 90 (110) mg/g.

Tabelle 7: Chemische Analyse der beladenen Sorptionsmaterialien nach 52 (192) h

Sorptionsmaterial	Versuchsdauer (h)	Gaszusammensetzung (%)	Na (Mass.-%)	K (Mass.-%)	Cl (Mass.-%)
		85 ppm NaCl			
Bauxit	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	5,4	<0,02	0,735
	192	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	7,7	<0,02	0,423
	52	He/H ₂ (97/3)	2,8	0,14	1,027
Mullit	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	0,48	0,15	-
Silikagel	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	3,0	<0,02	0,113
Bentonit	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	5,9	0,54	0,01
	192	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	11,4	<0,02	0,011
	52	He/H ₂ (97/3)	4,4	0,4	0,131
		80 ppm KCl			
Bauxit	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	0,055	4,4	0,318
	192	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	<0.01	6.2	0,425
Bentonit	52	He/H ₂ /H ₂ O (94/3/3)	<0.01	9.0	0,008
	192	He/H ₂ /H ₂ O (97/3/3)	<0.01	11.0	0,011

Für Bauxit, Mullit und Bentonit wurde der NaCl-Gehalt im Gas hinter einer Schüttung der Sorptionsmaterialien quantitativ in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (Abbildung 37). Die Messungen zeigen, dass Mullit ein relativ schlechtes Rückhaltevermögen für Alkalien hat. Bereits nach 5 h liegt der NaCl-Gehalt im Gas über 10 ppm. Im Gegensatz dazu reduzieren Bauxit und Bentonit den NaCl-Gehalt im Gas auf deutlich unter 100 ppb. Die minimalen

Gehalte sind für Bauxit 80 ppb und für Bentonit 40 ppb. Die guten Sorptionseigenschaften dieser beiden Werkstoffe während der ersten 10 h sind einerseits auf die Bildung von Albit und andererseits auf die hohe Porosität der Werkstoffe, die eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Alkalien in den Werkstoff ermöglicht, zurückzuführen. Der Anstieg des NaCl-Gehalts im Gas nach ca. 15 h ist auf die beginnende Bildung von Nephelin, das einen höheren Alkalipartialdruck als Albit hat, zurückzuführen.

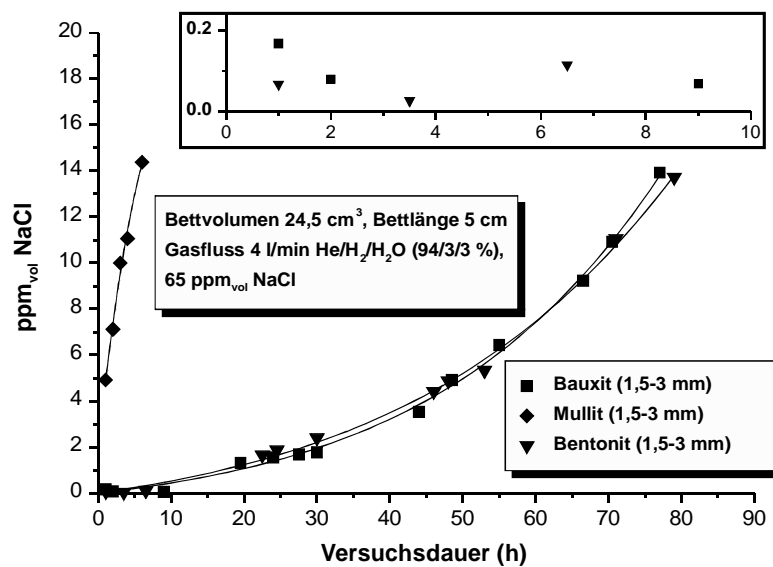


Abbildung 37: NaCl-Konzentration im Gas hinter dem Getterbett in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Getter

Der Einfluss der Länge der Schüttung auf die NaCl-Konzentration im Gasstrom hinter der Schüttung ist in Abbildung 38 am Beispiel von Bauxit gezeigt. Eine Verlängerung der Schüttung von 50 mm auf 100 mm führt zu keiner weiteren Absenkung der Alkalikonzentration im Gas hinter der Schüttung, da sich bereits bei 50 mm ein Gleichgewicht zwischen Gasphase und Albit einstellt. Bei einer Bettlänge von 20 mm hingegen lässt sich die Natrium-Konzentration nur noch auf ca. 300 ppm reduzieren. Hier reicht die Länge der Schüttung nicht mehr aus, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Gas und Schüttung einstellen kann. Da aber schon bei 50 mm Schüttungslänge die Verweilzeit in der

Schüttung nur ca. 0,1 sec beträgt, muss die Sorptionsreaktion relativ schnell sein. Weiterhin steigt die Natrium-Konzentration erwartungsgemäß mit kürzer werdender Schüttungslänge mit der Zeit immer schneller an.

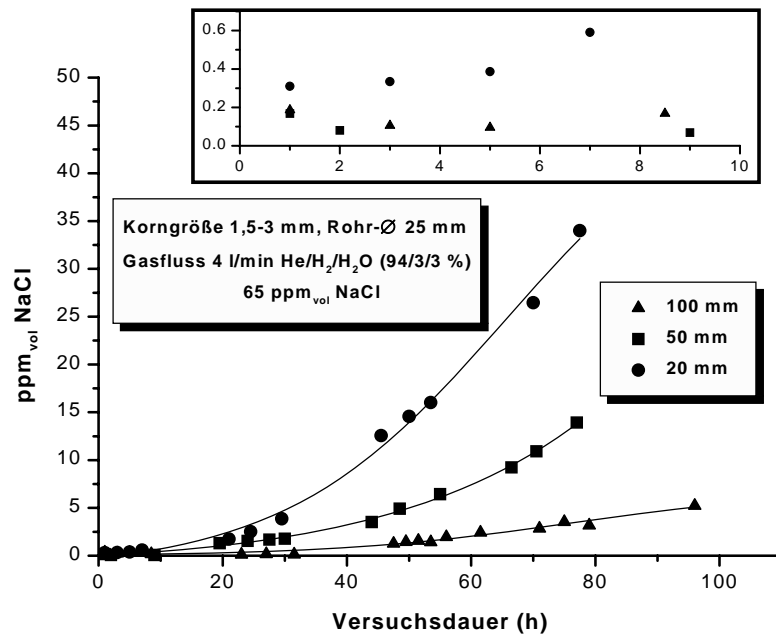


Abbildung 38: NaCl-Konzentration im Gastrom hinter einer Schüttung aus Bauxit bei verschiedenen Längen der Schüttung

Abbildung 39 zeigt die Kaliumchloridkonzentration im Heißgas hinter Schüttungen aus Bauxit oder Bentonit. Während die Kurve für Bentonit bis zu einer Versuchsdauer von 30 h sehr flach verläuft, was einen langsamen Anstieg der Kaliumkonzentration im Heißgas hinter der Schüttung aus Bentonit bedeutet, steigt die Kaliumkonzentration hinter der Schüttung aus Bauxit bereits nach 20 h Versuchsdauer stark an. Nach 30 h Versuchsdauer beträgt die Kaliumkonzentration hinter der Schüttung aus Bauxit bereits 10 ppm, während sie hinter der Schüttung aus Bentonit unter 1 ppm liegt. Somit sorbiert Bentonit Kalium deutlich effektiver als Bauxit. Durch beide Sorbentien lässt sich die Kaliumkonzentration im Heißgas auf Werte unter 100 ppb verringern. Die genauen Werte betragen für Bentonit 40 ppb KCl und für Bauxit 80 ppb KCl.

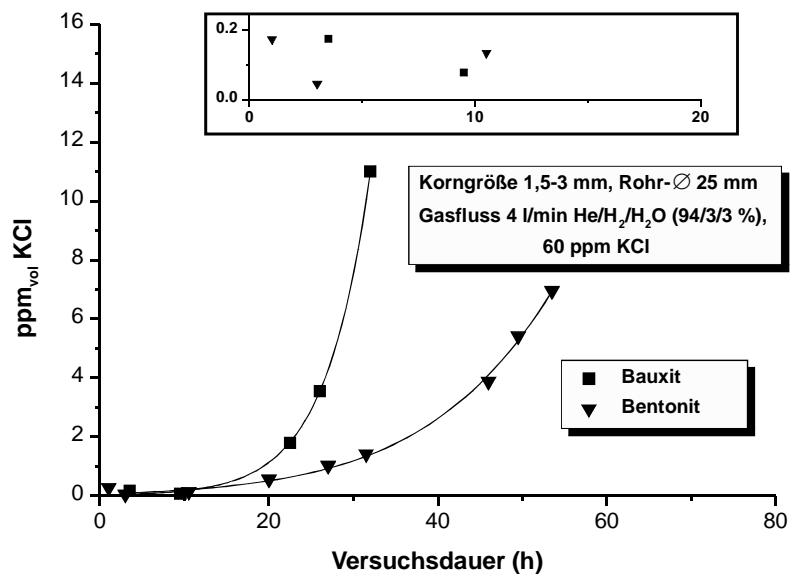


Abbildung 39: . KCl-Konzentration im Heißgasstrom hinter einer Schüttung aus Bauxit oder Bentonit in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Die gemessenen Alkalipartialdrücke stimmen von der Größenordnung her mit den berechneten Partialdrücken überein. Daher sollte eine Übertragung der Laborversuche auf Anlagenbedingungen durch thermodynamische Rechnungen möglich sein. Mit Bentonit sollten demnach in einer DWSF-Anlage die Alkaligehalte im Rauchgas auf unter 0,1 ppm gesenkt werden können. Dieser Gehalt verringert sich dann durch die Nachverbrennung des Schwachgases vor der Gasturbine nochmals auf annähernd die Hälfte.

7.2.3 Mechanismus der Alkalisorption

Nach Gleichung 8 und den in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Einbindungsmechanismen ist das Vorhandensein von Wasser eine grundlegende Voraussetzung für die Chemisorption von Alkalien in Aluminosilikate. Dieser Sachverhalt lässt sich mit Hilfe der mit dem HDMS aufgezeichneten Massenspektren gut darstellen. Dazu wurde Bentonit als Schüttung verwendet. Das Trägergas (He/3% H₂/3% H₂O) wurde mit 85 ppm_{vol} NaCl beladen und nach einigen Stunden Versuchsdauer ein Massenspektrum des gereinigten Heißgases hinter der

Schüttung aufgezeichnet. Daraufhin wurde die Wasserzufuhr unterbrochen und ein Massenspektrum des trockenen Heißgases hinter der Schüttung aufgezeichnet. Das Ergebnis zeigt Abbildung 40. Während beim Vorhandensein von Wasser sehr große Mengen HCl im Gas vorhanden sind und die Intensitäten der NaCl-Spezies sehr gering sind, kehren sich die Verhältnisse nach dem Abschalten des Wassers um.

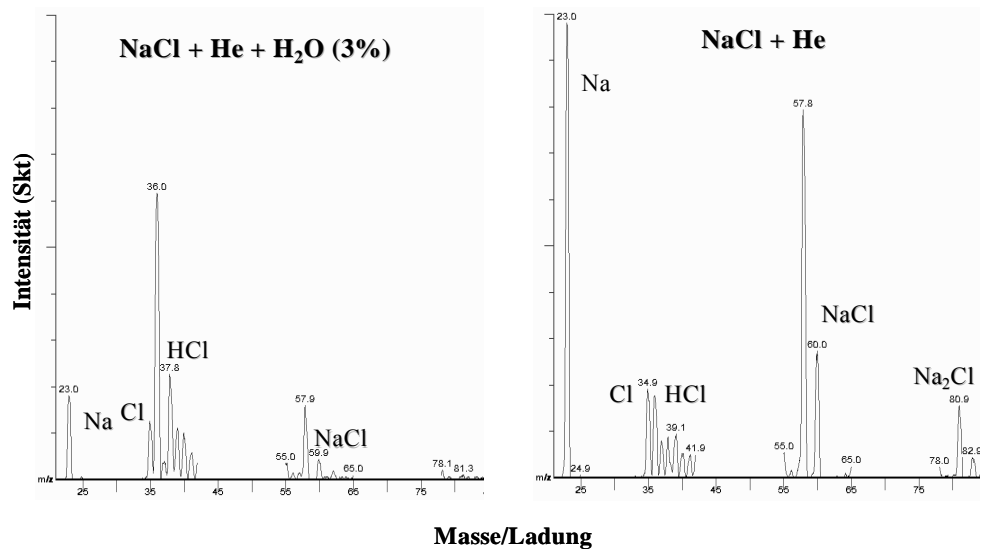


Abbildung 40: Einfluss von Wasser im Trägergas auf das Massenspektrum

Der starke Einfluss des Wassers auf die Sorption wird auch durch die chemischen Analysen belegt (Tabelle 7). Bei trockenem Trägergas sinkt die Natriumaufnahme nach 52 h bei Bauxit von 54 mg/g auf 28 mg/g und bei Bentonit von 59 mg/g auf 44 mg/g. Dass aber dennoch geringe Mengen HCl gebildet werden und somit geringe Mengen Natrium sorbiert werden, ist auf die Restfeuchte des Trägergases zurückzuführen.

Die im XRD (Tabelle 6) nachgewiesenen Phasen Nephelin und Albit im Falle der Sorption von Natrium weisen eindeutig auf eine Chemisorption entsprechend Gleichungen 9 und 10 als Einbindungsmechanismus hin. Im Falle der Sorption von Kalium bildet sich entsprechend Mikroklin. Die hohe Chlorkonzentration im Bauxit von bis zu 1 Massen-% nach der Auslagerung deutet zudem auf eine Physisorption als weiteren Mechanismus für die Alkalieinbindung in Bauxit hin.

Das Auftreten unterschiedlicher Sorptionsmechanismen bei Bentonit und Bauxit zeigt sich auch in der Freisetzung von Alkaliverbindungen aus beladenem Sorptionsmaterial. Dazu wurden Schüttungen aus Bauxit und Bentonit im Durchflussreaktor in einer Gasatmosphäre aus He/3 % H₂O/3 % H₂ und 60 ppm_{vol} KCl mit Kalium beladen und anschließend die KCl-Quelle aus dem Gasstrom entfernt. Beim Bentonit fiel die mit dem HDMS gemessene KCl-Konzentration hinter der Schüttung sofort nach dem Entfernen der Quelle stark ab (Abbildung 41). In Bentonit wird beinahe das gesamte aufgenommene Kalium chemisch sorbiert. Eine Einbindung in Form von Chloriden wird nicht beobachtet. Die Chemische Analyse des Bentonits nach den Experimenten belegt dies (vgl. Tabelle 7).

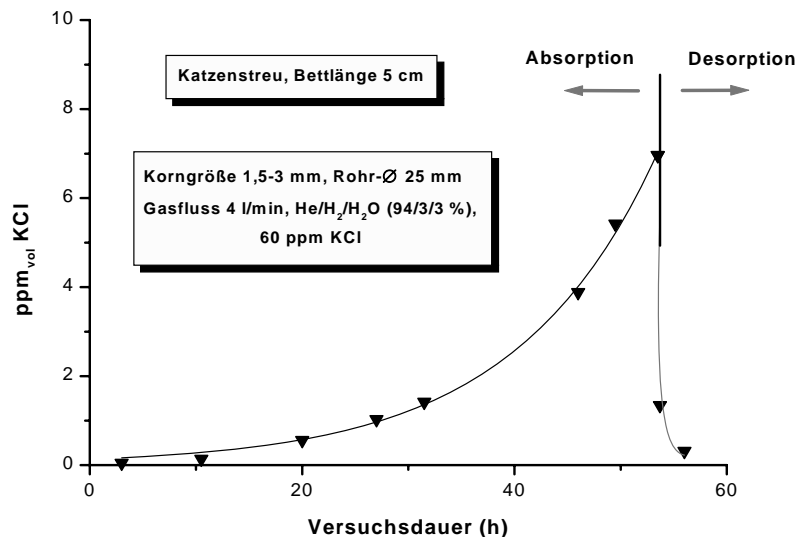


Abbildung 41: Einfluss der Entfernung der KCl-Quelle auf die KCl-Konzentration hinter einer Schüttung aus Bentonit

Wurde bei den Durchflussversuchen mit beladenem Bauxit die KCl-Quelle entfernt, so fiel hier die mit dem HDMS gemessene KCl-Konzentration im Heißgas hinter der Schüttung nur langsam ab (Abbildung 42). Der Bauxit desorbiert demnach die in Form von Chloriden gebundenen Alkalien wieder, sobald der Partialdruck der Alkalichloride im Trägergas geringer wird als der Gleichgewichtspartialdruck. Im Bauxit erfolgt die Alkaliaufnahme sowohl durch Chemisorption als auch, in geringem Maße, durch Physisorption.

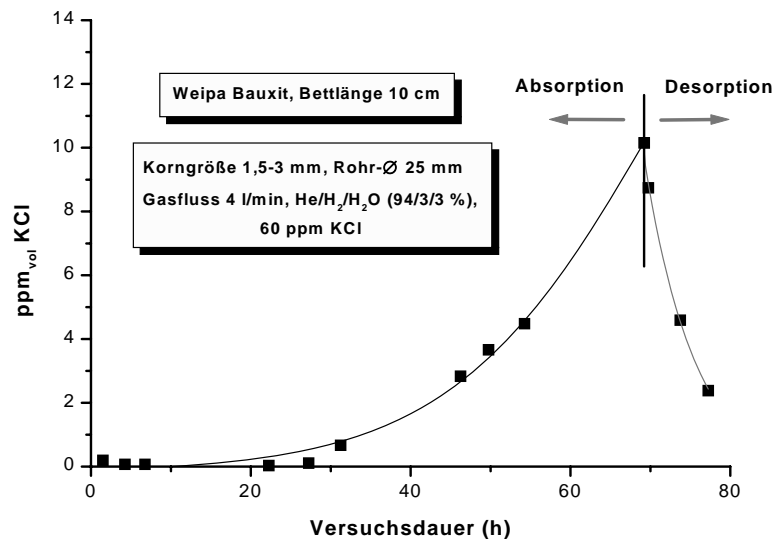


Abbildung 42: Einfluss der Entfernung der KCl-Quelle auf die KCl-Konzentration hinter einer Schüttung aus Weipa Bauxit

7.3 Bedeutung für den Kraftwerkseinsatz

7.3.1 Abschätzung des Sorptionsmittelverbrauchs

Mit Hilfe der gefundenen Ergebnisse wurde der Sorptionsmittelbedarf für ein DWSF-Kraftwerk der 2. Generation mit 500 MW elektrischer Leistung berechnet. Die Rechnungen wurden für eine alkaliarme Lausitzer Braunkohle „WBK 1778“ (53 % C, 4 % H, 17 % H₂O, 20 % O₂, 0,8 % S, 5 % Asche, 0,2 % Cl) und eine alkalireiche Hambacher Braunkohle „HKN“ (55 % C, 4 % H, 15 % H₂O, 23 % O₂, 0,4 % S, 5 % Asche, 0,2 % Cl) für Temperaturen von 700 und 800 °C durchgeführt. Für die angenommene Leistung werden von beiden Kohlen ca. 45 kg/s benötigt. Entsprechend thermodynamischer Rechnungen [111] beträgt die Alkalikonzentration hinter Vergaser und Heißgasfilter im Falle von WBK 31 mg/m³ Na+K bei 700 °C Vergasertemperatur und 90 mg/m³ bei 800 °C. Im Falle von HKN sind es 76 bzw. 345 mg/m³. Der Brenngasvolumenstrom beträgt für WBK 79 bzw. 88 m³/s und für HKN 82 bzw. 91 m³/s. Daraus ergibt sich ein Alkalimassenstrom von 9 bzw. 28 kg/h für WBK und 22 bzw. 113 kg/h für HKN. Unter der Annahme einer Maximalbeladung des Sorptionsmaterials von 9 % (je nach Verweilzeit sind jedoch auch Beladungen bis zu 15 %

möglich) ergibt sich bei 700 °C ein Sorptionsmittelverbrauch von 98 kg/h für WBK und 248 kg/h für HKN. Die Erhöhung der Temperatur von 700 auf 800 °C führt bei der Lausitzer Kohle zu einem 3-fach und bei der Hambacher Kohle zu einem 5-fach höheren Verbrauch.

7.3.2 Abschätzungen des Risikos für Heißgaskorrosion

Thermodynamische Modellrechnungen auf Grundlage der erzielten experimentellen Ergebnisse ermöglichen eine erste Risikoabschätzung für sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion an den Gasturbinenschaufeln der DWSF-2.Gen..

Für das Auftreten sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion ist die Bildung schmelzflüssiger Sulfate verantwortlich, z.B. schmelzflüssiges Na_2SO_4 oberhalb von 884 °C oder eine eutektische Schmelze aus NiSO_4 und Na_2SO_4 oberhalb von 671 °C (vgl. Kapitel 3.2). Deshalb wird bei den nachfolgenden Abschätzungen das Auftreten von schmelzflüssigem Na_2SO_4 oder die Koexistenz von $(\text{Na,K})_2\text{SO}_4$ und NiSO_4 oberhalb von 671 °C als Kriterium für ein Risiko sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion verwendet.

Mit einem vierstufigen Reaktormodell wurde mit dem Programm FactSage die thermodynamische Stabilität der Sulfate und anderer Komponenten im Bereich der Gasturbine bei Einsatz von Lausitzer Braunkohle WBK 1778 und Rheinischer Braunkohle HKN berechnet. Abbildung 43 zeigt ein Schema des Reaktormodells. Für die Reaktoren Vergaser (V), Heißgasreinigung (HGR), Nachbrennkammer (NBK) und Gasturbine (GT) wurde jeweils unter den im Schema angegebenen Bedingungen das thermodynamische Gleichgewicht berechnet. In HGR wurde die in den Versuchen hinter dem Getter gefundene Alkalikonzentration (40 ppb) eingesetzt. Aus der Berechnung des Gleichgewichts in GT wird schließlich die thermodynamische Stabilität der Sulfate erhalten. Zum Vergleich wurden diese Werte auch für eine mit leichtem Heizöl (HEL, 0,2 % S, 0,5 ppm Na) befeuerte Gasturbine berechnet, wo erfahrungsgemäß bei niedrigen Schwefelgehalten keine Typ II Korrosion auftritt oder bei hohen Schwefelgehalten durch Inchromierschichten vermieden wird, aber Gefahr für Typ I Korrosion besteht, die oberhalb von 800 °C dominiert.

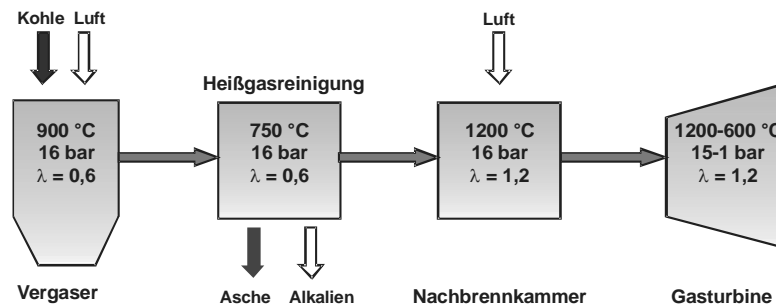


Abbildung 43: Reaktormodell für die thermochemischen Rechnungen

Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen sind in Abbildung 44 dargestellt. Die berechneten Kondensationstemperaturen von Na_2SO_4 sind im Falle der DWSF deutlich niedriger als in einer Öl gefeuerten Gasturbine. Deshalb sollte auch das Korrosionsrisiko deutlich geringer sein. Bei HKN ist die Kondensationstemperatur von Na_2SO_4 wegen des geringeren Schwefelgehalts in der Kohle und folglich auch im Rauchgas niedriger als bei WBK. Die Bildung von NiSO_4 tritt bei HKN auch bei etwas tieferen Temperaturen auf als bei WBK, was aber in Abbildung 44 nicht dargestellt ist. Dies zeigt den Einfluss von Schwefel auf das Auftreten von Heißgaskorrosion. Bei beiden Kohlen kondensiert aber Na_2SO_4 weit unter dem Schmelzpunkt von 884 °C, so dass kein Risiko für sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion Typ I besteht. Die schattierte Fläche markiert den Bereich, in dem sowohl Na_2SO_4 als auch NiSO_4 oberhalb der eutektischen Temperatur von 671 °C stabil sind, also sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion Typ II auftreten kann. In diesem Temperatur-Druck-Bereich wird aber bei Volllastbetrieb keine Turbinenschaufel betrieben. Vielmehr sollte unter Volllast auf keiner Turbinenschaufel Na_2SO_4 kondensieren, weil die Berechneten Taupunkte jeweils unterhalb der Schaufeltemperatur liegen. Daher sollte im Volllastbetrieb keine Heißgaskorrosion auftreten. Auch unter Teillast und bei An- und Abfahrvorgängen sollten maximal die ersten Turbinenschaufeln den kritischen Bereich durchlaufen. Diese besitzen aber Wärmedämmschichten, so dass das Na_2SO_4 nicht direkt auf dem Metall kondensieren sollte.

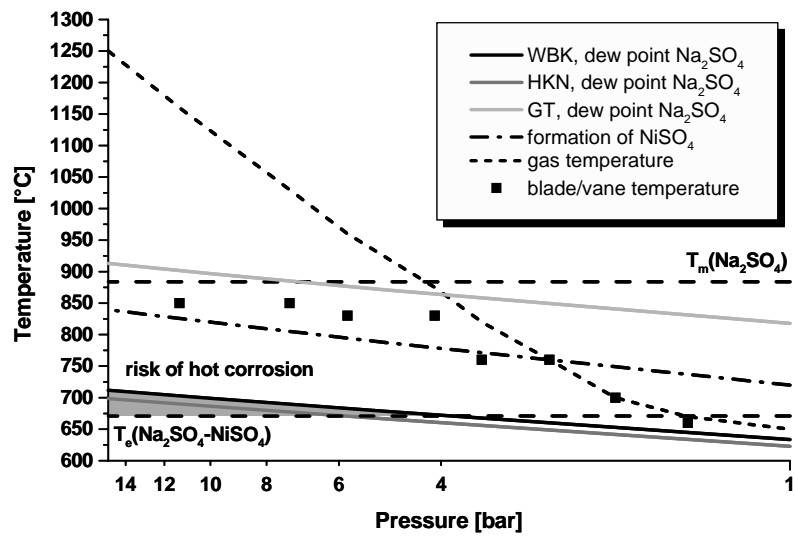


Abbildung 44: Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen zur Abschätzung des Risikos für Heißgaskorrosion bei der DWSF-2.Gen.

8 Alkalireinigung bei der Druckkohlenstaubfeuerung

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, muss die Alkalireinigung bei der DKSF oberhalb der Turbineneintrittstemperatur bei mindestens 1400 °C erfolgen. Die meisten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zur Alkalisorption wurden aber bei Temperaturen unterhalb 1000 °C durchgeführt (vgl. Kapitel 6.1), so dass sie nicht einfach auf diese Technologie übertragen werden können. Daher wurde eine Alkalirückhaltung speziell für den DKSF-Prozess untersucht und entwickelt. Zwei mögliche Strategien, die zu einem Gesamtkonzept kombiniert werden können, wurden in Betracht gezogen: (i) Optimierung des Potenzials der in der Brennkammer und im Flüssigascheabscheider vorhandenen Kohleschlacke zur Rückhaltung bzw. Einbindung von Alkalien und (ii) Einbindung von Alkalien durch Sorbentien [78, 153, 154, 155].

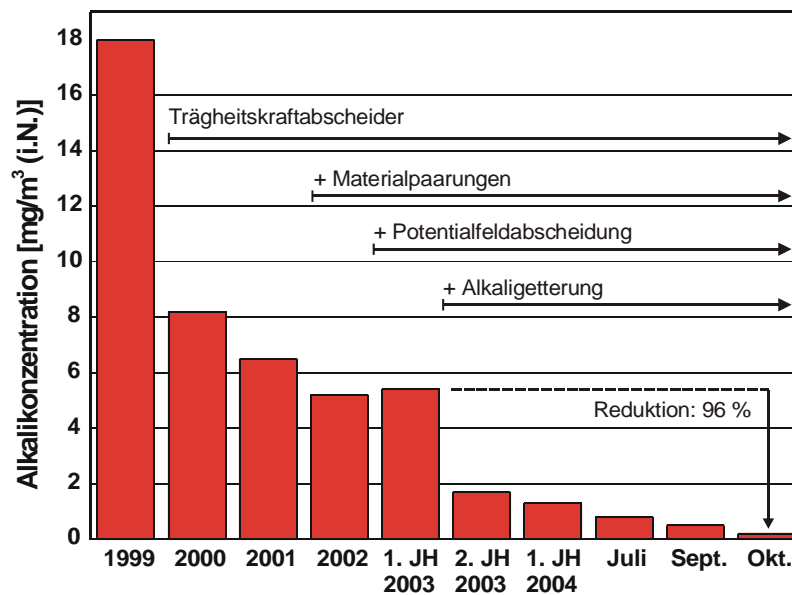


Abbildung 45: Maßnahmen und Fortschritte bei der Alkaliabscheidung in der DKSF-Versuchsanlage in Dorsten

Abbildung 45 zeigt zusammenfassend die Maßnahmen und Fortschritte, die bei der Alkaliabscheidung beim Versuchsbetrieb in Dorsten erzielt wurden [42]. Große

Entwicklungssprünge ergaben sich bereits durch den Einsatz von Trägheitskraftabscheidern für die Grobflüssigascheabscheidung, welche die Alkalienkonzentration im Rauchgas von ursprünglich 18 mg/m^3 um ca. 10 mg/m^3 verringerten. Die Feinpartikelabscheidung mittels Materialpaarungen und Potentialfeldabscheider führte zu einer weiteren Absenkung der Alkalikonzentration auf unter 6 mg/m^3 . Die separate Alkaliabscheidung mittels nicht optimierter, alumosilikatischer Sorbentien bewirkte nochmals eine deutliche Verbesserung um einen Faktor von 3. Durch zusätzlichen Einsatz elektrischer Felder in der Brennkammer konnte die Alkalienkonzentration auf $0,2 \text{ mg/m}^3$ Ende 2004 und sogar auf $< 0,05 \text{ mg/m}^3$ Ende 2005 [156] gesenkt werden.

8.1 Alkalieinbindung in Schlacken

Die erste Möglichkeit der Alkalireinigung bei der DKSF besteht in der Einbindung der Alkalien in die im Prozess vorhandene Schlacke. Die schmelzflüssigen Schlacken in Brennkammer und Flüssigascheabscheider können aufgrund ihrer silikatischen Zusammensetzung als Glasschmelzen beschrieben werden. In Tabelle 8 ist beispielhaft die Zusammensetzung einer Brennkammerschlacke aus der Versuchsanlage in Dorsten angegeben, die auch für die Laboruntersuchungen verwendet wurde.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Brennkammerschlacke der Ens Dorf-Kohle (Massen-%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
36.2	27.0	14.4	9.1	2.5	2.1	1.2	0.4

8.1.1 Einfluss von Additiven

Die Eigenschaften silikatischer Schmelzen hängen von ihrer Struktur ab [157]. Vor allem der Grad der Polymerisation hat einen starken Einfluss auf die Aktivität der Alkalien in der Schlacke [80]. Mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie wurde daher das Rückhaltevermögen der Schlacke für Alkalien und dessen Verbesserung durch Zugabe von polymerisierenden Additiven (Netzwerkbildnern) untersucht. Als polymerisierende Additive wurden die Netzwerkbildner SiO₂, TiO₂ und Al₂O₃ verwendet. Es wurden jeweils 5 oder 10 Massen-% der Additive in die Brennkammerschlacke gemischt. Die Proben wurden für 24 h

bei 1600 °C in geschlossenen Platin-Tiegeln equilibriert und in der KEMS im Temperaturbereich von 1250 – 1450 °C untersucht. Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung findet sich bei Willenborg [78].

Abbildung 46 und Abbildung 47 zeigen die Ergebnisse der Messungen an der reinen Brennkammerschlacke und mit 5 bzw. 10 % TiO_2 , SiO_2 oder Al_2O_3 . Die Aktivitäten von Na_2O und K_2O sind als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Partialdrücke von Natrium und Kalium über der Schlacke verhalten sich prinzipiell gleich. Ihre Absolutwerte unterscheiden sich aber im Experiment von denen in der DKSF-Anlage, weil sie nicht nur von der Alkalioxidaktivität in der Schlacke sondern auch von anderen Bestandteilen des Rauchgases abhängen, z.B. Chlor, Schwefel, Wasserdampf und Sauerstoff. Daher wird vorrangig der Einfluss der Netzwerkbildner auf die Aktivität der Alkalioxide in der Schlacke verglichen. Weiterhin unterscheidet sich sehr wahrscheinlich die Oxidationsstufe des Eisens in den KEMS Messungen wegen der großen Differenz im Sauerstoffpartialdruck von denen in einer DKSF-Anlage. Die anderen Hauptbestandteile der Schlacke sollten unter beiden Bedingungen in derselben Oxidationsstufe vorliegen. Da FeO ,

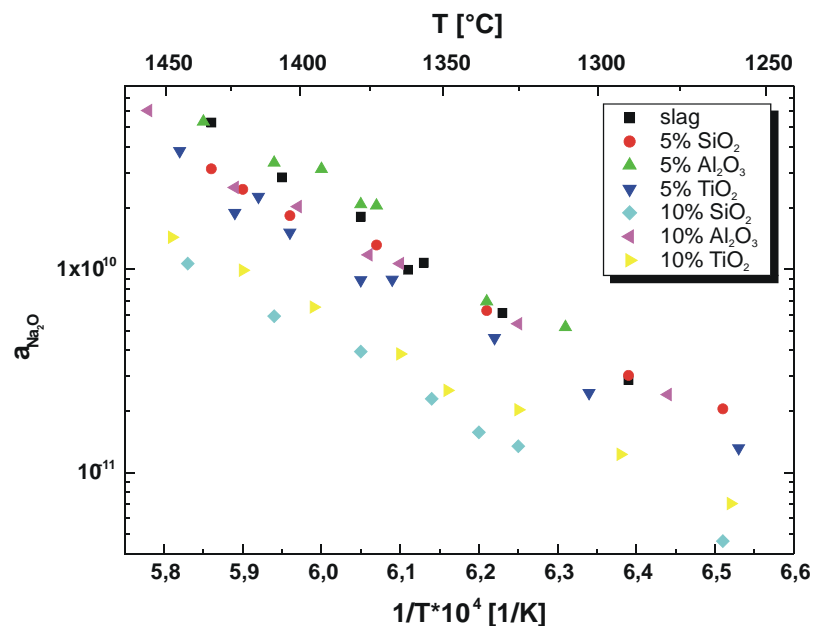


Abbildung 46: Na_2O -Aktivitäten in einer Brennkammerschlacke mit und ohne Additive

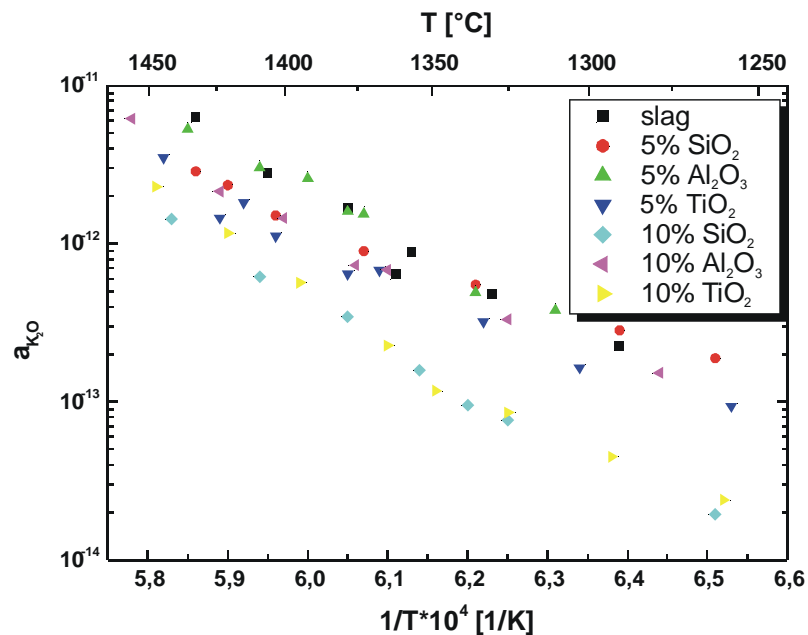


Abbildung 47: K_2O -Aktivitäten in einer Brennkammerschlacke mit und ohne Additive

das in der KEMS stabil sein sollte, ein schwacher Netzwerkwandler ist und Fe_2O_3 , das unter DKSF-Bedingungen stabil sein sollte, ein schwacher Netzbildner oder amphoter ist, wird der absolute Wert der Alkalioxidaktivität von der Oxidationsstufe des Eisens beeinflusst. Demnach sollten die Alkalioxidaktivitäten unter DKSF-Bedingungen eher niedriger als in den KEMS-Messungen sein. Die verwendeten Additive sollten aber unter beiden Bedingungen den gleichen Effekt haben.

Die Proben mit SiO_2 und TiO_2 zeigen eine deutliche Erniedrigung der Alkalioxidaktivität in der Schlacke. Bei 1400 °C wird durch Zugabe von 5 % SiO_2 oder TiO_2 die Na_2O -Aktivität von ca. $3 \cdot 10^{-10}$ in der reinen Brennkammerschlacke auf ca. $2 \cdot 10^{-10}$ abgesenkt. Das ist eine Reduktion um 33 %. Die Zugabe von 10 % dieser Additive führt zu einer Erniedrigung auf ca. $6 \cdot 10^{-11}$. Das ist eine Reduktion um 80 %. Die K_2O -Aktivität wird von ca. $2,5 \cdot 10^{-12}$ in der reinen Brennkammerschlacke auf ca. $1,2 \cdot 10^{-12}$ durch Zugabe von 5 % der Additive und auf ca. $5 \cdot 10^{-13}$ durch Zugabe von 10 % der Additive abgesenkt. Dies ist eine Reduktion auf 50 bzw. 80 %. In beiden Fällen ist der Einfluss von 5 % TiO_2 etwas stärker als der von 5 % SiO_2 und der Einfluss von 10 % SiO_2 etwas stärker als der von 10 % TiO_2 . Erwartungsgemäß

wirken beide Additive als Netzwerkbildner. Sie erhöhen den Polymerisationsgrad der Schlacke, was zu einer Erniedrigung der Alkalioxidaktivitäten führt. Die Zugabe von Aluminiumoxid hat einen deutlich schwächeren Einfluss auf die Alkalioxidaktivität. Aluminium ist in Glasschmelzen amphoter, kann also sowohl als Netzwerkbildner als auch als Netzwerkandler auftreten [157, 158]. In silikatischen Schmelzen kann Aluminium Silizium in tetraedrischer Koordination ersetzen. Da es jedoch dreiwertig ist, muss ein Ladungsausgleich durch andere Kationen, z.B. Alkalien oder Erdalkalien, in der Nachbarschaft des Aluminiums erfolgen. Ist dies nicht möglich, tritt Aluminium in sechsfacher Koordination als Netzwerkandler auf. Dies erklärt den schwachen Einfluss des Aluminiumoxids auf die Alkalioxidaktivität, der wahrscheinlich hauptsächlich ein Verdünnungseffekt ist.

Die gemessenen Alkalipartialdrücke über der Schlacke sinken von ca. 0,6 Pa über der reinen Brennkammerschlacke auf ca. 0,3 Pa über der Brennkammerschlacke mit 10 % SiO_2 . Das ist eine Erniedrigung um 50 %. Dieser Partialdruck liegt aber um ca. zwei Größenordnungen über den Spezifikationen der Gasturbinenhersteller. Außerdem könnte der Partialdruck in einer DKSF-Anlage aufgrund der Gaszusammensetzung noch höher sein. Die Zugabe weiterer Netzwerkbildner würde den Polymerisationsgrad der Schlacke weiter erhöhen, was nicht nur zu einer Erniedrigung der Alkalioxidaktivität in der Schlacke sondern auch zu einer Erhöhung der Viskosität der Schlacke führen würde. Dies würde den Austrag flüssiger Schlacke aus Brennkammer und Flüssigascheabscheider erschweren oder sogar unmöglich machen.

Zwischen 1450 und 1350 °C, was wahrscheinlich der relevante Temperaturbereich in einer zukünftigen DKSF-Anlage sein wird, sinkt die Alkalioxidaktivität um bis zu eine Größenordnung. Demnach hat eine Absenkung der Temperatur um weniger als 100 K den gleichen Effekt wie die Zugabe von 10 % SiO_2 oder TiO_2 . Eine kältere Schlacke hat aber eine höhere Viskosität, so dass eine Temperaturabsenkung zu denselben Problemen wie eine weitere Zugabe von Additiven führt. Außerdem führt eine Temperaturabsenkung zur Verschlechterung des Wirkungsgrades, so dass zukünftig eher höhere Temperaturen angestrebt werden.

In jedem Fall sind die Alkalipartialdrücke zu hoch, so dass weitere Maßnahmen zur Alkalireinigung ergriffen werden müssen. Die Untersuchungen zeigen aber, dass durch Einsatz von Kohlen mit günstiger Aschezusammensetzung, d.h. ausreichendem Anteil an

Netzwerkbildnern, ein Großteil der Alkalien in der vorhandenen Schlacke eingebunden werden kann und nicht mehr durch zusätzliche Maßnahmen aus dem Rauchgas entfernt werden muss.

Thermodynamische Rechnungen mit dem Programmpaket FactSage und der Fact-Datenbank zeigen zusätzlich, dass Additive hinter der Brennkammer wesentlich effizienter eingesetzt werden können als in der Brennkammer. Mit einem fünfstufigen Reaktormodell wurde beispielhaft der NaCl-Partialdruck im Rauchgas der DKSF bei Zugabe von SiO_2 und Al_2O_3 an unterschiedlichen Stellen in der Anlage berechnet (Abbildung 48). Analoge Ergebnisse ergeben sich für den KCl-Partialdruck. Die Rechnungen zeigen, dass die Zugabe von 20 % (bezogen auf die Aschemenge) an Additiven (10 % SiO_2 + 10 % Al_2O_3) in die Brennkammer den gleichen Effekt auf die Alkalikonzentration am Eintritt der Gasturbine hat wie die Zugabe der fünfzigtausendmal kleineren Mengen in einer separaten Alkalireinigung hinter der Flüssiggascheabscheidung.

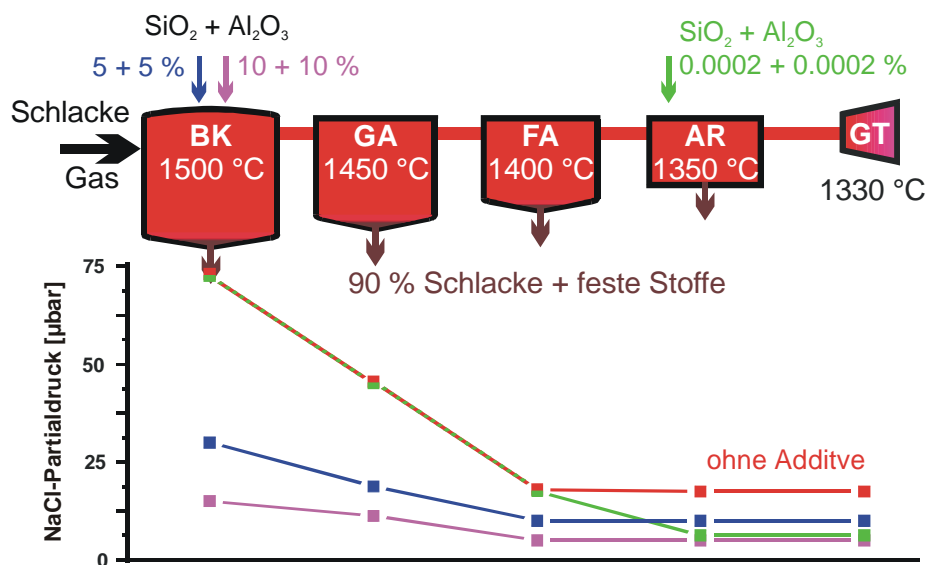


Abbildung 48: NaCl-Partialdruck in verschiedenen Reaktoren mit und ohne Additive

8.1.2 Einfluss von elektrischen Feldern

In der Versuchsanlage in Dorsten konnte durch das Anlegen elektrischer Felder an die Schlacke in der Brennkammer die Alkalikonzentration im Rauchgas gesenkt werden. Dazu wurde im unteren Teil der Brennkammer mittig eine Elektrode eingebaut, die anodisch polarisiert wurde. Die Brennkammerwand, an der die flüssige Schlacke herabfließt, wurde kathodisch polarisiert. Spannungen von wenigen Volt (≤ 10 V) bewirkten eine stärkere Minderung der Alkalikonzentration als höhere Spannungen.

Zur Untersuchung der zugrunde liegenden Mechanismen wurden Schlacketrophen im elektrischen Feld aufgeschmolzen und nach einer entsprechenden Haltezeit bei Temperaturen zwischen 1350 und 1400 °C unter Beibehaltung des elektrischen Feldes wieder abgekühlt, um den entstandenen Zustand einzufrieren. Abbildung 49 zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Bei einigen Versuchen wurde zusätzlich das Gas über ein Schälchen mit Natriumaluminat mit Natrium beladen. Die Feldstärke wurde zwischen 0 und 100 V/cm variiert. In den Versuchen wurde eine simulierte Schlacke verwendet, die der Brennkammerschlacke aus Tabelle 8 entsprach. Zur Verstärkung der Effekte und Unterdrückung von Kristallisation wurde die Schlacke in einigen Versuchen mit bis zu 20 % Na_2O bzw. K_2O angereichert. Nach der Auslagerung wurde an Querschliffen mittels REM/EDX die Alkalikonzentration und die Alkaliverteilung im Tropfen untersucht.

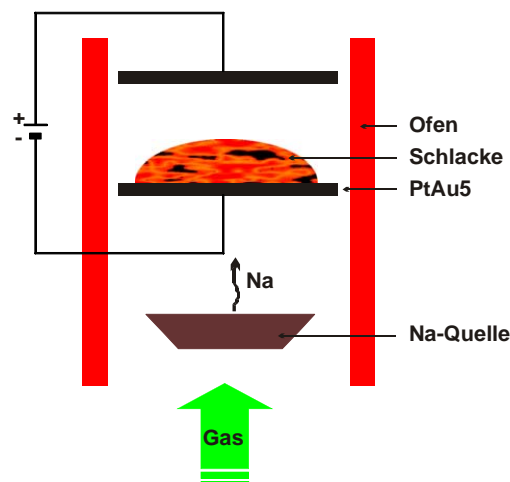


Abbildung 49: Schema und Foto des Versuchsaufbaus für die E-Feld Messungen

Abbildung 50 zeigt beispielhaft die REM-Aufnahme und die zugehörigen EDX-Analysen einer mit 20 Mass.-% K_2O angereicherten Schlacke, die 24 Stunden bei 1400 °C und 100 V ohne zusätzliche Alkaliquelle ausgelagert wurde. In der Nähe der Oberfläche (+) findet man eine hohe Konzentration Kalium, eine sehr geringe Konzentration Natrium und keine Erdalkalien. Zum Probeninneren (-) hin sinkt die Kaliumkonzentration und die Natrium- und Erdalkalikonzentration steigen an. Im Bereich der unteren Scheibenelektrode (nicht auf dieser REM-Aufnahme) findet man kein Kalium und nochmals erhöhte Erdalkali- und Natriumkonzentrationen.

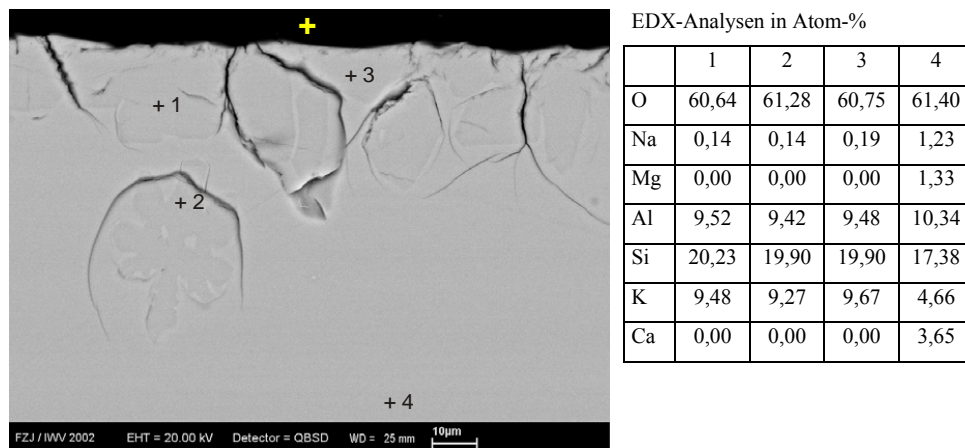


Abbildung 50: REM-Aufnahme des Querschliffs einer mit 20 % K_2O angereicherten, simulierten Schlacke, 1400 °C, 100 V/cm, 24 h

Die beobachtete Trennung der Alkalien und Erdalkalien wird durch eine Elektrophorese bewirkt. Die Schlacke besteht, wie bereits in Kapitel 8.1.1 beschrieben aus einem Netzwerk aus SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraedern. Am dreiwertigen Aluminium ergibt sich dadurch eine negative Ladung, die durch Alkali- und Erdalkaliionen ausgeglichen wird. Aufgrund der Ionenradien und Elektronegativitäten der Alkalien und Erdalkalien (Tabelle 9) ist zu erwarten, daß Kalium wegen seines größten Ionenradius und kleinsten Elektronegativität die geringste Mobilität in der Schlacke hat. Deshalb wandern Natrium und die Erdalkalien mit dem Feld und Kalium bleibt zurück, um die negative Ladung am Aluminium auszugleichen. Dies zeigt sich in der EDX-Analyse (Abbildung 50) daran, dass in den Kalium reichen Bereichen

Kalium und Aluminium in fast gleichen Mengen vorhanden sind, während in Kalium armen Bereichen zusätzlich Natrium und Erdalkalien zum Ladungsausgleich zur Verfügung stehen.

Tabelle 9: Ionenradien und Elektronegativitäten der Alkalien und Erdalkalien

	Na / Na ⁺	K / K ⁺	Mg / Mg ²⁺	Ca / Ca ²⁺
Ionenradius / pm	102	138	72	100
Elektronegativität	1,0	0,9	1,2	1,0

Den Einfluss elektrischer Felder auf die Einbindung gasförmiger Alkalien zeigen Versuche mit zusätzlicher Natriumquelle. EDX-Analysen an den Proben (Tabelle 10) zeigen, dass alle Proben, die negativ polarisiert wurden, nach der Auslagerung deutlich mehr Alkalien enthalten als ohne Feld. Dabei ist der Effekt bei der höchsten Feldstärke von -100 V/cm am geringsten, was die Ergebnisse der Versuchsanlage in Dorsten, dass sehr hohe Feldstärken eher geringere Effekte haben, bestätigt. Bei den Proben, die positiv polarisiert wurden, ist der Alkaligehalt in den Proben gleich oder nur leicht höher als in der ohne Feld ausgelagerten Probe. Eine inhomogene Alkaliverteilung in der Probe in Feldrichtung konnte bei keiner Probe festgestellt werden. Das zeigt, dass die Einbindungsreaktion deutlich schneller als die Ionenwanderung in der Schlacke sein muss, so dass eine Verarmung an Alkalien an der Oberfläche sofort durch Einbindung von Alkalien aus der Gasphase ausgeglichen wird.

Tabelle 10: Alkaligehalte (EDX-Analysen) in Schlackeproben nach 100 h Auslagerung im E-Feld bei 1400 °C, 50 ml/min O₂, 0,2 mg/l Na₂O

Polarisation und Feldstärke / Vcm ⁻¹	Na / Atom%
+100	1,31 – 2,96
+10	1,46 – 2,20
0	1,47 – 1,66
-10	6,26 – 9,55
-20	3,91 – 4,89
-50	8,65 – 9,41
-100	2,79

8.2 Alkalieinbindung in Sorbentien

Die Untersuchungen an Schlacken haben gezeigt, dass die Brennkammer eine wichtige erste Stufe der Alkalireinigung ist. Da aber die Anforderungen der Turbinenhersteller durch Einbindung der Alkalien in die Schlacke allein nicht ganz erreicht werden können und in diesem Bereich auch Schwankungen oder Störungen auftreten können, die zu erhöhten Alkalikonzentrationen im Rauchgas führen, ist eine separate Alkalireinigungsstufe unumgänglich. In dieser sollen die Alkalien durch Sorbentien aus dem Rauchgas entfernt werden.

8.2.1 Thermodynamik der Alkalisorption

Zur Ermittlung besonders geeigneter Sorbentzusammensetzungen wurden thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen mit dem Programmpaket FactSage und der Fact-Datenbank und KEMS-Messungen zur Bestimmung der Alkalioxidaktivität in Alkali beladenen Modellsorbentien (Tabelle 11) durchgeführt. Da bei Temperaturen unterhalb 1000 °C vor allem Alumosilikate gute Sorptionseigenschaften zeigen (vgl. Kapitel 6.1), konzentrierten sich die Untersuchungen auf Alumosilikate.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Alkali beladenen Modellsorbentien (Massen-%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
AlSiNa5	34.57	60.29	-	5.14	-
AlSi4Na5	66.01	28.96	-	5.03	-
AlSi8Na5	77.16	17.76	-	5.07	-
AlSi8Na05	77.47	22.04	-	0.49	-
AlSi8Na1	81.12	17.67	-	1.21	-
AlSi8Na4	78.72	17.15	-	4.13	-
AlSi8Na9	73.23	17.59	-	9.19	-
AlSi8K4	78.31	17.15	-	0.40	4.14
AlSi8Na3K3	74.03	19.65	-	2.83	3.48
AlSi8Mg4Na03	78.53	17.67	3.47	0.31	-
AlSi8Mg4Na5	75.87	15.52	3.82	4.73	-
AlSi8Mg8Na1	74.06	17.10	7.43	1.02	-
AlSi8Mg8Na5	71.02	15.87	8.30	4.45	-
AlSi8Mg8Na7	68.64	16.70	7.25	7.37	-

Die stöchiometrischen Alkalialumosilikate mit den niedrigsten Alkalioxidaktivitäten, Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) und Orthoklas bzw. Mikroklin (KAlSi_3O_8), die sich bei der Alkalieinbindung unterhalb 1000 °C als stabile Phasen bilden, sind bei 1400 °C nicht mehr stabil, weil ihre Schmelzpunkte kleiner als 1400 °C sind, wie man beispielhaft am Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Abbildung 51) sieht. Neben Carnegieit (NaAlSiO_4) und Leucit (KAlSiO_4) sind bei 1400 °C nur flüssige, alkalihaltige Phasen thermodynamisch stabil. Da die Alkalipartialdrücke über beiden festen Phasen bereits bei 750 °C über den Anforderungen der Gasturbinenhersteller liegen (vgl. Kapitel 7), sind sie bei 1400 °C deutlich zu hoch. Demnach müssen die Alkalien in der flüssigen Phase, Schlackephase, eingebunden werden, um ausreichende Gasreinheiten zu erreichen, wenn es überhaupt möglich ist, ausreichende Gasreinheiten bei 1400 °C zu erreichen.

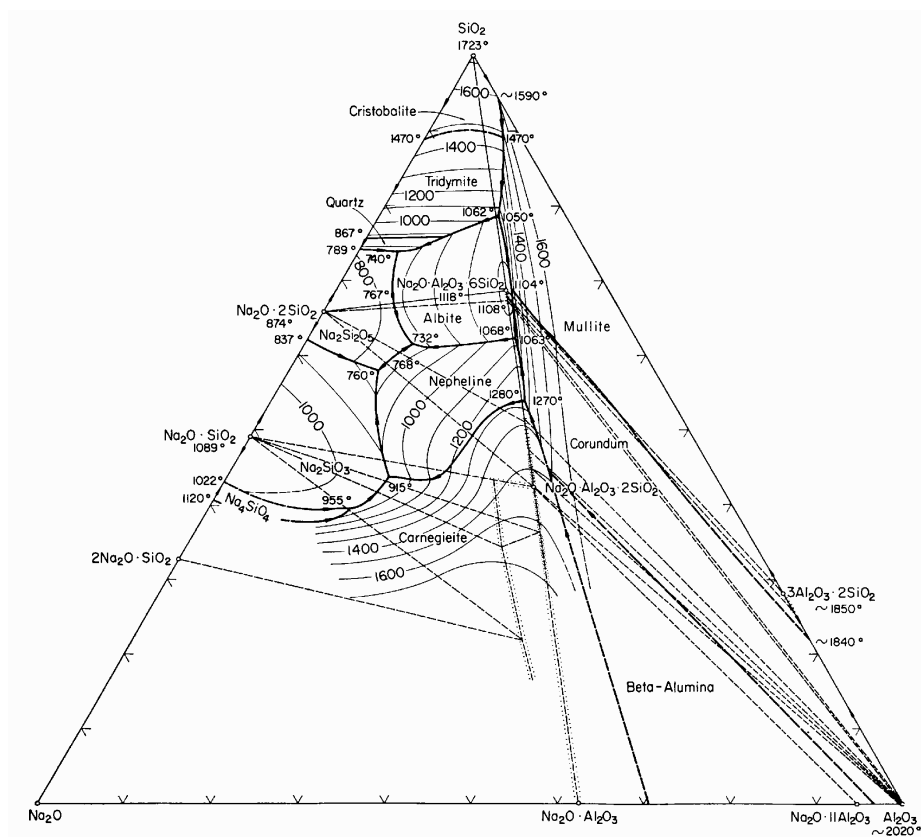


Abbildung 51: Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [159]

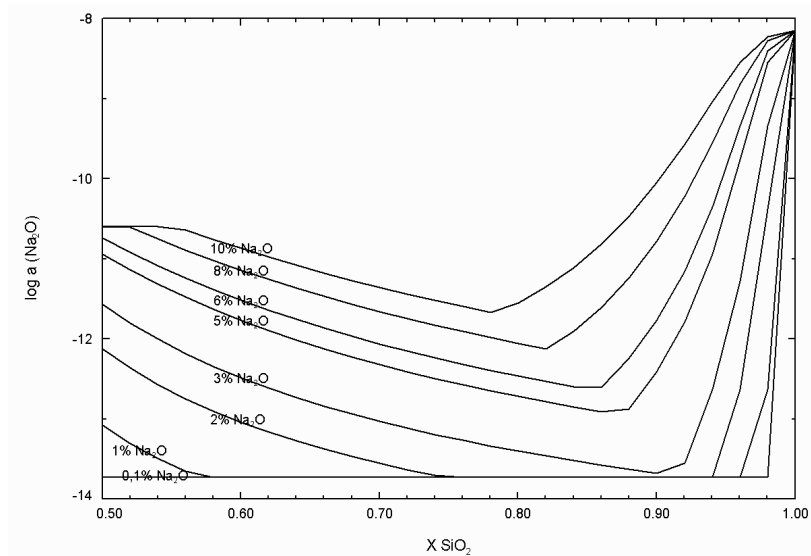


Abbildung 52: Berechnete Na₂O-Aktivitäten im System Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ bei 1400 °C

Als erstes wurden die Alkalioxidaktivitäten in Modellsorbentien für verschiedene Alkalioxidkonzentrationen in Abhängigkeit vom molaren Al₂O₃/SiO₂-Verhältnis bei 1400 °C berechnet, um das optimale Al₂O₃/SiO₂-Verhältnis zu ermitteln. Die Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen für Natriumoxid sind in Abbildung 52 dargestellt. Abgesehen von den Absolutwerten folgen die Kaliumoxidaktivitäten denselben Trends. In Abbildung 52 sieht man, dass Natriumoxid bei Konzentrationen unterhalb von ca. 3 mol-% in diesem System eine konstante Aktivität von ca. $1,8 \cdot 10^{-18}$ hat. Bei diesen niedrigen Natriumoxidkonzentrationen sind neben der flüssigen Lösungsphase auch die festen, stöchiometrischen Phasen Mullit und Tridymit thermodynamisch stabil. Das gesamte Natriumoxid ist in der flüssigen Phase gelöst. Die Konzentration des Natriumoxids in dieser flüssigen Phase ist aber unabhängig von der Natriumoxidkonzentration im Gesamtsystem. Durch die Natriumkonzentration des Gesamtsystems wird lediglich der Anteil der flüssigen Phase am Gesamtsystem beeinflusst. Der Anteil der beiden festen Phasen wird vom Al₂O₃/SiO₂-Verhältnis bestimmt. Daher bleibt die Natriumoxidaktivität in dieser flüssigen Phase und damit auch im Gesamtsystem bei niedrigen Natriumoxidkonzentrationen konstant. Bei höheren Natriumoxidkonzentrationen ab ca. 3 mol-% bildet das System eine einzige, homogene Schmelzphase. Damit ändert sich die Natriumoxidaktivität dieser flüssigen Phase und damit des Gesamtsystems mit der Natriumkonzentration. Weiterhin hat die

Natriumoxidaktivität bei höheren Natriumoxidkonzentrationen ein diskretes Minimum. Dieses Minimum verschiebt sich von einem molaren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von ca. 1/8 bei 3 mol-% Natriumoxid zu einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von ca. 1/4 bei 10 mol-% Natriumoxid. Dies war auch zu erwarten, da Aluminiumoxid nur als Netzwerkbildner in das alumosilikatische Netzwerk eingebaut wird, wenn die negative Ladung des Aluminiums in tetraedrischer Koordination durch ein Kation, in diesem Fall Natrium, ausgeglichen wird. Der höchste Polymerisationsgrad der Schmelze und damit die niedrigste Natriumoxidaktivität in der Schmelze werden erreicht, wenn sich Aluminiumoxid und Natriumoxid ausgleichen. Sind beide nicht ausgeglichen, sinkt der Polymerisationsgrad der Schmelze und folglich steigt die Natriumoxidaktivität. Da Natriumoxid ein starker Netzwerkwandler ist und Aluminiumoxid nur amphoter, führt ein Überschuss an Natriumoxid (niedrige Aluminiumoxidkonzentration in Abbildung 52) zu einer deutlich stärkeren Depolymerisation des Netzwerks und damit einem deutlich stärkeren Anstieg der Natriumoxidaktivität als ein vergleichbarer Überschuss an Aluminiumoxid.

Zur Überprüfung der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen wurde mittels KEMS die Natriumoxidaktivität in alkalihaltigen Modellsorbentien mit verschiedenen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen und Natriumoxidkonzentrationen bestimmt. Abbildung 53 und Abbildung 54 zeigen die Natriumoxidaktivitäten in den untersuchten, alkalihaltigen Modellsorbentien als Funktion der reziproken Temperatur. In guter Übereinstimmung mit den Rechnungen zeigen Sorbentien mit 5 % Natriumoxid und molaren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen zwischen 1/4 (AlSi_4Na_5) und 1/8 (AlSi_8Na_5) die niedrigsten Natriumoxidaktivitäten (Abbildung 53). In Sorbentien mit über 1 % Natriumoxid und einem molaren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1/8 steigt die Natriumoxidaktivität mit steigender Natriumoxidkonzentration im Sorbent (Abbildung 54). Im Gegensatz zu den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen zeigt die Mischung mit 0,5 % Natriumoxid (AlSi_8Na_5) eine höhere Natriumoxidaktivität als die Mischung mit 1 % Natriumoxid (AlSi_8Na_1). Nach den Rechnungen sollten beide Mischungen dieselbe Natriumoxidaktivität zeigen. Der Grund hierfür liegt in der Kinetik der Schmelzbildung. Röntgenuntersuchungen (XRD) an den Proben nach den KEMS-Messungen zeigten in keiner Mischung alkalihaltige Festphasen. Die Mischungen mit hohem Natriumoxidgehalt waren komplett aufgeschmolzen. AlSi_8Na_1 war teilweise aufgeschmolzen und enthielt Mullit und Cristoballit. AlSi_8Na_5 war beinahe ungeschmolzen und bestand hauptsächlich aus Mullit und Cristoballit. Wahrscheinlich war AlSi_8Na_5 noch nicht im

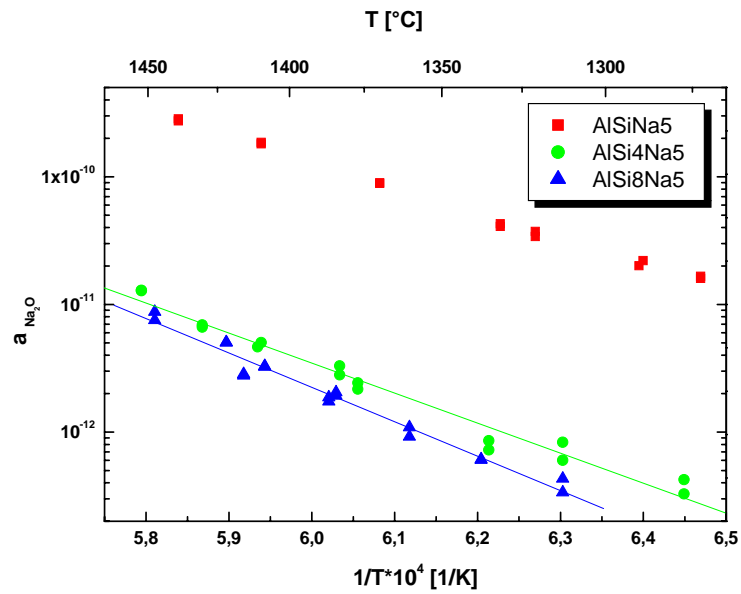


Abbildung 53: Natriumoxidaktivität in Modellsorbentien mit unterschiedlichem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis

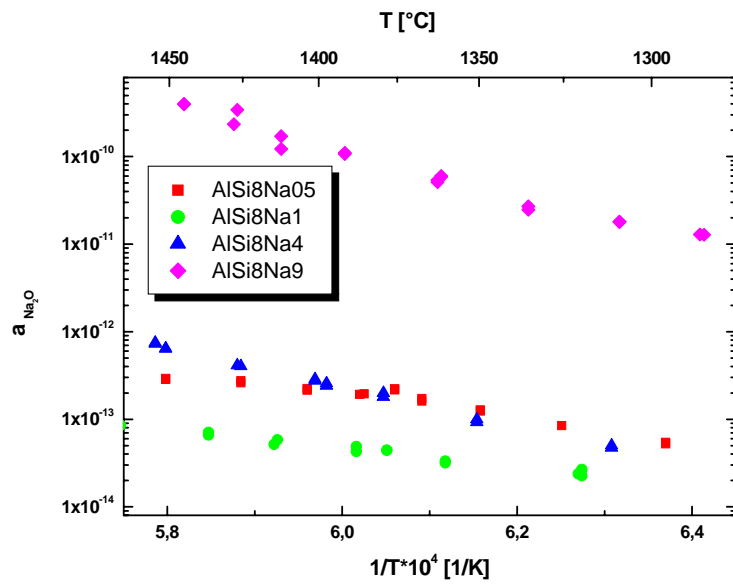


Abbildung 54: Natriumoxidaktivität in Modellsorbentien mit unterschiedlichem Gehalt an Natriumoxid

Gleichgewicht, was die Schmelzbildung angeht, so dass die Natriumoxidkonzentration in der gebildeten Schmelze höher war, als im Gleichgewicht zu erwarten war. Folglich war auch die Natriumoxidaktivität der Mischung höher als bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung.

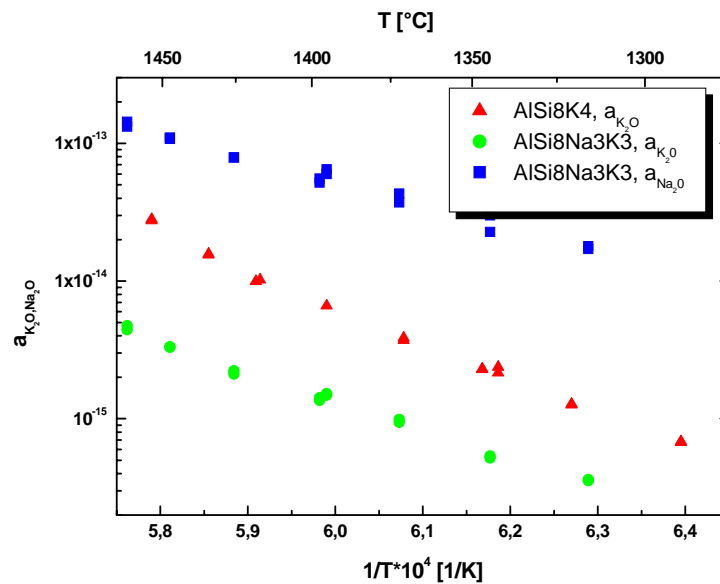


Abbildung 55: Natrium- und Kaliumoxidaktivität in Modellsorbentien

Ein wichtiges Ergebnis der Messungen ist, dass in relativ guter Übereinstimmung mit den Rechnungen die mit Sorbentien erreichbare Natriumoxidaktivität etwa drei Größenordnungen unterhalb der niedrigsten gemessenen Natriumoxidaktivität in Schlacke mit Additiven liegt. Damit sollten die Anforderungen der Turbinenhersteller erfüllbar sein, selbst bei der höchsten gemessenen Temperatur von 1450 °C. Messungen an Mischungen mit Kaliumoxid bzw. Kaliumoxid und Natriumoxid (Abbildung 55) zeigen, dass Kaliumoxid auch ausreichend eingebunden werden können sollte. Obwohl die Kaliumoxidkonzentration in AISi8Na3K3 etwa dreimal höher als in der untersuchten Schlacke ist (vgl. Kapitel 8.1.1), ist die Kaliumoxidaktivität 2,5 Größenordnungen niedriger als die niedrigste Kaliumoxidaktivität in Schlacke mit Additiven. Weiterhin scheint Kaliumoxid die Natriumoxidaktivität nicht zu beeinflussen. Nach den thermodynamischen Rechnungen sollte eine Mischung mit 3 %

Natriumoxid annähernd die gleiche Natriumoxidaktivität wie eine Mischung mit 1 % Natriumoxid zeigen. Entsprechend sind die gemessenen Natriumoxidaktivitäten in AlSi8Na1 und AlSi8Na3K3 annähernd gleich.

Obwohl die erreichbaren Alkalioxidaktivitäten ausreichend sein sollten, könnte es bei der Anwendung der Sorbentien in der DKSF ein Problem sein, dass Sorbentien mit niedrigen Alkalikonzentrationen höhere Alkalioxidaktivitäten zeigen. Wenn die Schmelzbildung anfangs zu langsam ist, könnten un- bzw. sehr wenig beladene Sorbentien zu Anfang der Sorption zu hohe Alkalioxidaktivitäten zeigen, bis eine ausreichende Beladung mit Alkalien erreicht ist. Während dieser Anfangsphase könnten im ungünstigsten Fall die Alkalikonzentrationen im Rauchgas zu hoch bleiben. Um diesem Problem entgegen zu wirken, könnten den Sorbentien Netzwerkwandler, z.B. Alkali- und Erdalkalioxide, zugesetzt werden, die durch ihre schmelzpunktniedrigenden Eigenschaften die Schmelzbildung beschleunigen können. Dabei muss aber wegen der besseren Handhabung das unbeladene Sorptionsmaterial bei 1400 °C fest bleiben. Daher sollte vor allem die Zugabe von Erdalkalioxiden zielführend sein. Weiterhin sollten in einer späteren DKSF-Anlage aus Kostengründen möglichst Naturstoffe, z.B. Tonminerale, anstelle von synthetischen Sorptionsmaterialien eingesetzt werden. Vor diesem Hintergrund wurde beispielhaft der Einfluss von Magnesiumoxid als Netzwerkwandler auf die Natriumoxidaktivität untersucht. Abbildung 56 zeigt die gemessenen Natriumoxidaktivitäten in alkalihaltigen Modellsorbentien mit unterschiedlichen Magnesium- und Natriumoxidgehalten als Funktion der reziproken Temperatur. Erwartungsgemäß verhält sich Magnesiumoxid als Netzwerkwandler und depolymerisiert die Schmelze, was zu einer Erhöhung der Natriumoxidaktivität führt. Während zum Beispiel in AlSi8Na1 die Natriumoxidaktivität bei 1400 °C $5 \cdot 10^{-14}$ ist, ist sie in AlSi8Mg8Na1 bei gleicher Temperatur $2 \cdot 10^{-13}$. Eine Erhöhung des Magnesiumoxidgehalts führt zu einer Erhöhung der Natriumoxidaktivität. Die Natriumoxidaktivität ist in AlSi8Mg8Na5 etwa doppelt so hoch wie in AlSi8Mg4Na5 . Im Gegensatz zu den Mischungen ohne Magnesiumoxid zeigt bei den Mischungen mit Magnesiumoxid die Mischung AlSi8Mg4Na03 mit 0,3 % Natriumoxid eine niedrigere Natriumoxidaktivität als die Mischungen mit höherem Natriumoxidgehalt. Die Mischung war komplett aufgeschmolzen. Die Natriumoxidaktivität in AlSi8Mg4Na03 mit 0,3 % Natriumoxid ist aber im gleichen Bereich wie in AlSi8Na1 mit 1 % Natriumoxid. Das bedeutet, dass zwar einerseits magnesiumoxidhaltige Sorbentien von Anfang an Alkalien ausreichend einbinden aber eine niedrigere Aufnahmekapazität als reine Alumosilikate haben.

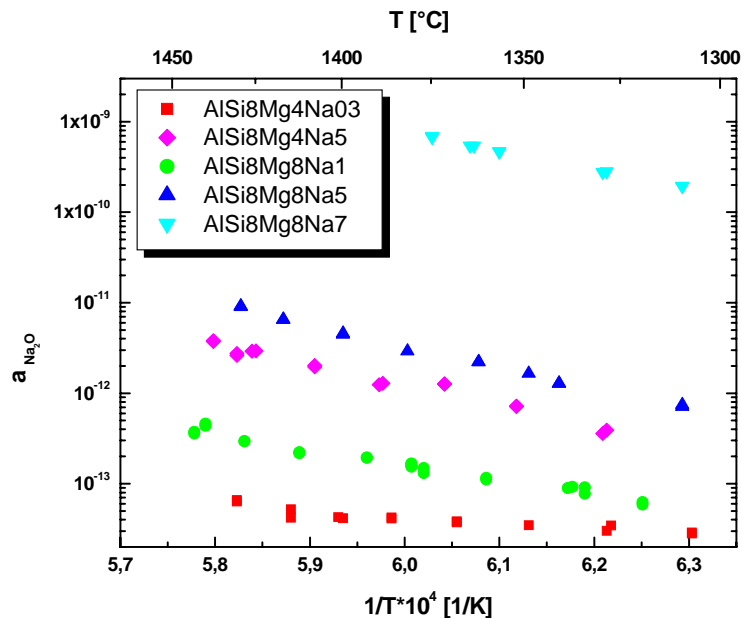


Abbildung 56: Natriumoxidaktivität in Modellsorbentien mit Magnesiumoxid

Analoge Ergebnisse zeigen auch Messungen an Sorbentien mit Kalziumoxid als Netzwerkwan­dler [78]. Da Kalziumoxid aber nach Dietzels Feldstärkenkriterium [160] ein stärkerer Netzwerkwan­dler ist als Magnesiumoxid, wird auch eine stärkere Erhöhung der Natriumoxidaktivität durch Kalziumoxid beobachtet. Demnach sind bei der Auswahl technischer Materialien magnesiumoxidhaltige Alumosilikate kalziumoxidhaltigen vor­zuziehen.

Auf Basis der Ergebnisse wurde das Konzept des so genannten „Abtropfgetters“ für die Alkalieinbindung bei 1400 °C unter DKSF-Bedingungen entwickelt. Der Abtropfgetter sollte ein temperatur- und strömungsbeständiges Alumosilikat mit bevorzugtem Al_2O_3/SiO_2 -Verhältnis von etwa 1/8 sein. In Kontakt mit gasförmigen Alkalien sollte sich an der Oberfläche eine niedrig schmelzende Phase bilden, die eine niedrige Alkalioxidaktivität und folglich auch einen geringen Alkalipartialdruck hat. Die Schmelzphase sollte eine ausreichend niedrige Viskosität haben, damit sie von der Oberfläche abtropfen kann. So können die Alkalien mit der gebildeten Schmelze leicht aus der Alkalireinigungsstufe ausgetragen werden. Weiterhin hat das Sorbent so immer eine ungesättigte Oberfläche. Das Rauchgas

sollte dem Schlackefluss entgegen strömen, um die Schlacke weiter mit Alkalien zu beladen. Dadurch erhöht sich die effektive Kapazität des Sorbents, da die maximale Beladung der Schlacke jetzt von der Alkalikonzentration im Gas vor dem Sorptionsmittelbett abhängt, die deutlich höher als die zu erreichenden Gasreinheit hinter dem Sorptionsmittelbett ist. Schließlich sollten die Einbindungs- und Schmelzbildungskinetik ausreichend schnell sein.

8.2.2 Sorptionsvermögen der Getter

Das Sorptionsvermögen von sechs synthetischen alumosilikatischen Oxidmischungen und verschiedenen Sorten Bauxit, Kaolin und Tonerde als Gettermaterialien wurde mit einer Durchflussapparatur (Abbildung 57) mit angekoppeltem Hochdruckmassenspektrometer (HDMS) bei einer Sorptionstemperatur von 1400 °C untersucht. Die chemische Zusammensetzung der Sorptionsmaterialien und die enthaltenen Mineralphasen sind in Tabelle 12 aufgeführt. In den Versuchen wurde ein Gasstrom von 4 l/min He mit 2 % H₂O eingestellt, der mit 8 ppm_{vol} NaCl oder 8 ppm_{vol} NaCl und 5 ppm_{vol} KCl beladen war. Thermodynamische Rechnungen zeigen, dass die Alkalisorption in Versuchs- und Rauchgasatmosphäre annähernd gleich ist. Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung findet sich bei Escobar [153].

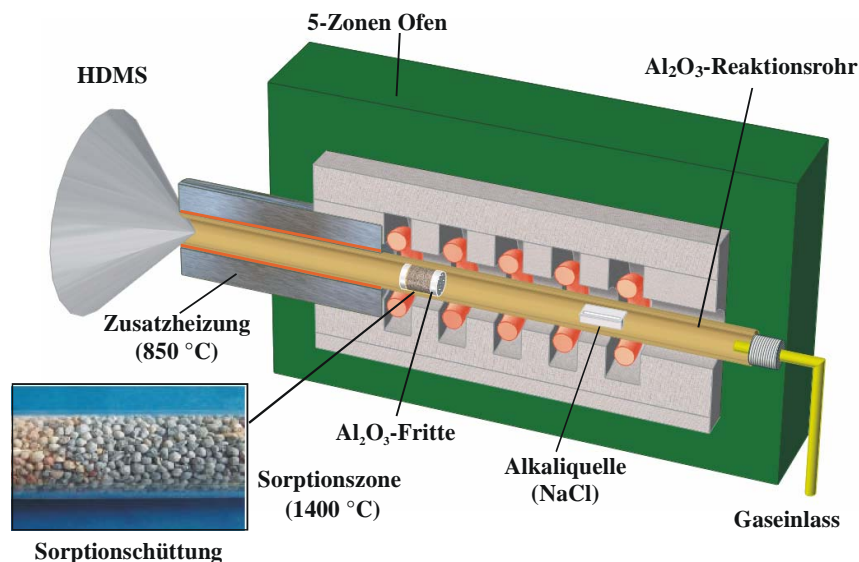


Abbildung 57: Schema des Versuchsaufbaus für die Alkalisorptionsversuche

Tabelle 12: Zusammensetzung und vorhandene Phasen in den verwendeten Gettermaterialien. Angaben in Massen-%. Al/Si bezieht sich auf das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mol-Verhältnis.

Sorbent	Zusammensetzung (Massen-%)								Vorhandene Phasen
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe _x O _y	TiO ₂	Al/Si	
Synthetische Sorbentien									
Al8Si	17,50	82,0	-	0,014	0,01	0,03	0,02	1/8	SiO ₂ (Cristobalit), Al ₂ O ₃ , (Korund)
Al8Si2Mg	17,18	80,8	2	0,014	0,01	0,03	0,02	1/8	SiO ₂ (Cristobalit, Tridymit), Al ₂ O ₃
Al8Si3Mg	17,01	80,0	3	0,014	0,01	0,03	0,02	1/8	(Korund), Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
Al8Si5Mg	16,60	78,4	5	0,014	0,01	0,03	0,02	1/8	(Cordierit)
Bauxit und Kaolin + SiO ₂ zum Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Mol-Verhältnis von 1/8									
WB8Si	15,6	73,36	0,03	0,02	0,02	7,30	2,30	1/8	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
Kao8Si	16,0	75,00	0,05	0,04	0,26	1,39	1,45	1/8	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
Bauxit									
WB	77,4	10,5	0,05	0,05	0,02	9,5	3,1	4/1	Korund , Mullit, Hämatit
Kaolin									
Kao_SM	27,20	48,21	0,67	0,001	0,01	0,03	0,20	1/3	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
Kao_10	21,72	67,74	0,05	0,019	0,43	0,97	0,73	1/5	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
RK	16,81	76,93	0,18	0,016	0,46	0,90	0,30	1/8	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
SS	3,211	89,14	0,04	0,020	0,74	0,24	0,95	1/47	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
Tonerde									
Ton122	21,53	66	0,18	0,12	1,04	1,17	0,93	1/5	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , amorph
Ton124	15,68	72,43	0,33	0,13	1,21	1,71	1,07	1/8	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , amorph
Ton111	18,70	67,93	0,70	0,10	3,01	1,23	0,85	1/6	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , amorph

Abbildung 58 zeigt den Verlauf der gemessenen NaCl-Konzentration hinter den Schüttungen aus synthetischen Sorbentien in Abhängigkeit von der Zeit. Zu Versuchsbeginn wird die NaCl-Konzentration von 8 ppm_{vol} auf <400 ppb_{vol} abgesenkt. Dabei ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der KEMS-Messungen (vgl. Kapitel 8.2.1) die NaCl-Konzentration bei Sorbentien ohne oder mit wenig Magnesiumoxid (ca. 400 ppb_{vol} bei Al8Si und Al8Si2Mg) größer als bei Sorbentien mit mittlerem oder hohem MgO-Gehalt (291 ppb_{vol} bei Al8Si3Mg und 117 ppb_{vol} bei Al8Si5Mg), weil Magnesiumoxid die Schmelzbildung begünstigt. Al8Si zeigt entsprechend die geringste Aufnahmekapazität. Die NaCl-Konzentration sinkt nach fünf Stunden auf den Minimalwert von 83 ppb_{vol} und steigt nach 49 Stunden wieder auf 369 ppb_{vol} an. Die Sorbentien mit Magnesiumoxid zeigen bessere Sorptionseigenschaften, wobei die besten mit Al8Si5Mg erreicht werden. Die NaCl-

Konzentration bleibt unter 100 ppb_{vol} und schwankt auch nach 144 Stunden noch zwischen 70 und 90 ppb_{vol}. Das Minimum wird nach 50 Stunden mit 62 ppb_{vol} erreicht.

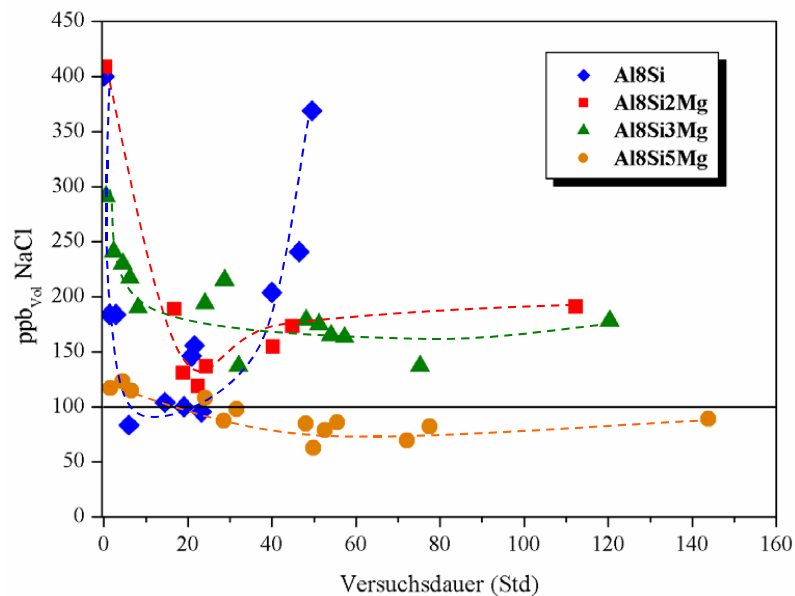


Abbildung 58: Sorptionskurven der synthetischen Materialien. 4 l/min He, 2 % H₂O, 8 ppm_{vol} NaCl, 1400 °C

Die Sorptionskurven der technischen Sorptionsmaterialien sind in Abbildung 59 für die Kaoline, in Abbildung 60 für die Tonerden und in Abbildung 61 für Bauxit dargestellt. Die Kaoline Kao10, KaoSM, SS und RK, der mit Siliziumdioxid angereicherte Bauxit WB8Si sowie die Tonerden Ton122 und Ton111 weisen insgesamt eine höhere Fähigkeit zur Alkalieinbindung als die synthetischen Getter auf. Diese Gettermaterialien reduzieren die NaCl-Konzentration im Gas über mehrere Stunden auf Werte < 100 ppb_{vol}.

Der Kaolin SS zeigt zwar eine gute Sorptionsfähigkeit aber eine geringe Standzeit. Die Alkalikonzentration liegt bereits nach fünf Stunden unter 100 ppb_{vol} und nach 53 Stunden bei 48 ppb_{vol}. Nach 142 Stunden steigt die NaCl-Konzentration aber wieder auf 104 ppb_{vol}. Im Fall von Kao10, KaoSM und RK sinkt die NaCl-Konzentration nach 26 Stunden unter 100 ppb_{vol}. Mit Kao10 werden nach 150 Stunden 24 ppb_{vol} erreicht. Auch nach 300 Stunden

liegt die NaCl-Konzentration noch unter 100 ppb_{vol}. Alle drei Sorbentien haben ein günstiges Al₂O₃/SiO₂-Verhältnis, 1/8 bei RK, 1/5 bei Kao10 und 1/3 bei KaoSM. KaoSM enthält außerdem den Netzwerkwandler Magnesiumoxid.

WB8Si und Ton111 weisen die höchsten Einbindungsraten am Versuchsanfang auf. Sie reduzieren die NaCl-Konzentration bereits nach einer Stunde auf Werte unter 100 ppb_{vol}. Das beste Retentionsvermögen in diesen Versuchen zeigt WB8Si, das die NaCl-Konzentration nach 92 Stunden bis auf ca. 20 ppb_{vol} reduziert.

Nach den Sorptionsversuchen wies mit Ausnahme der Bauxit-Schüttung (WB) die Schüttungsfraktion am Gaseinlass (ca. 10 mm) eine Glasschicht auf der Oberfläche der Pellets auf. Diese Fraktion und der Rest der Schüttung wurden chemisch und röntgenografisch charakterisiert. Die Natrium- und Chlorgehalte der Materialien mit der besten Sorptionsfähigkeit sowie die vorhandenen Mineralphasen sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Da die Versuchsdauer und die Länge der untersuchten Fraktionen unterschiedlich waren, können die Na- und Cl-Konzentrationen in den Gettern nicht miteinander verglichen werden. Sie liefern jedoch Information über den Sättigungsgrad der Schüttungen.

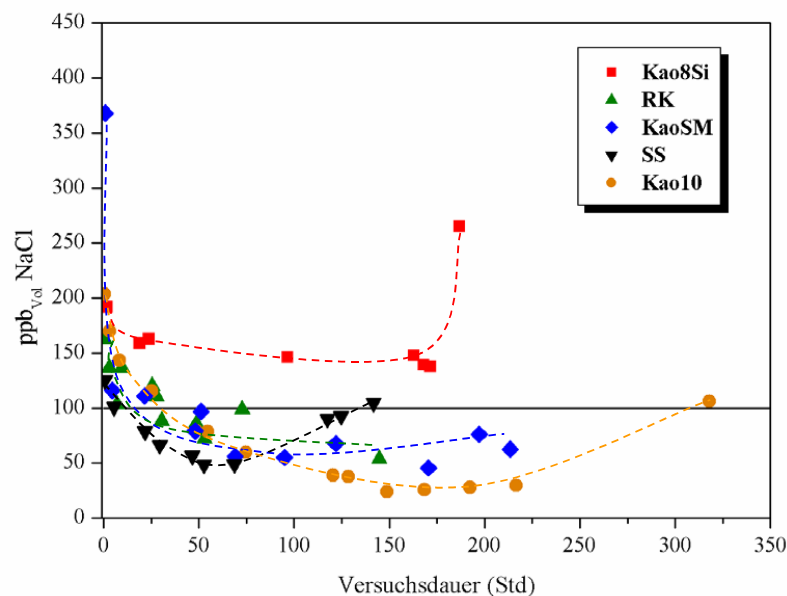


Abbildung 59: Sorptionskurven der Kaoline. 4 l/min He, 2 % H₂O, 8 ppm_{vol} NaCl, 1400 °C

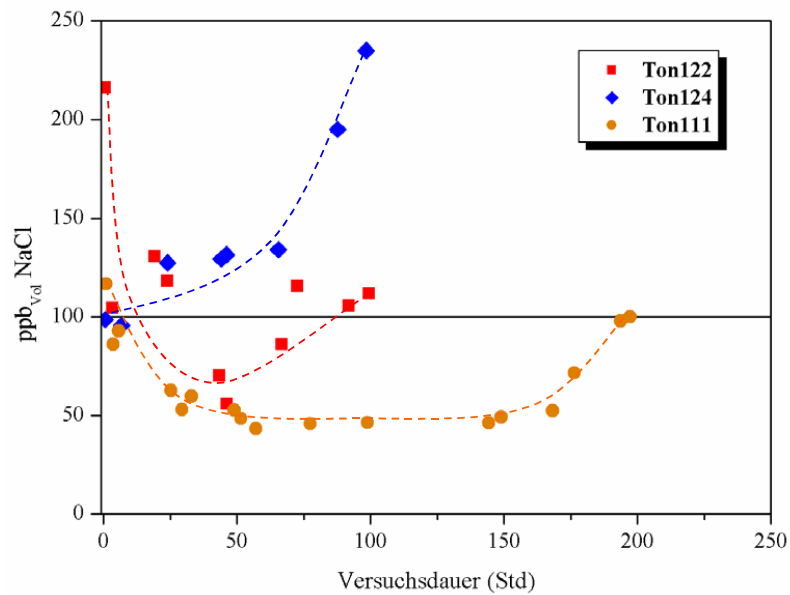


Abbildung 60: Sorptionskurven der Tonerden. 4 l/min He, 2 % H₂O, 8 ppm_{vol} NaCl, 1400 °C

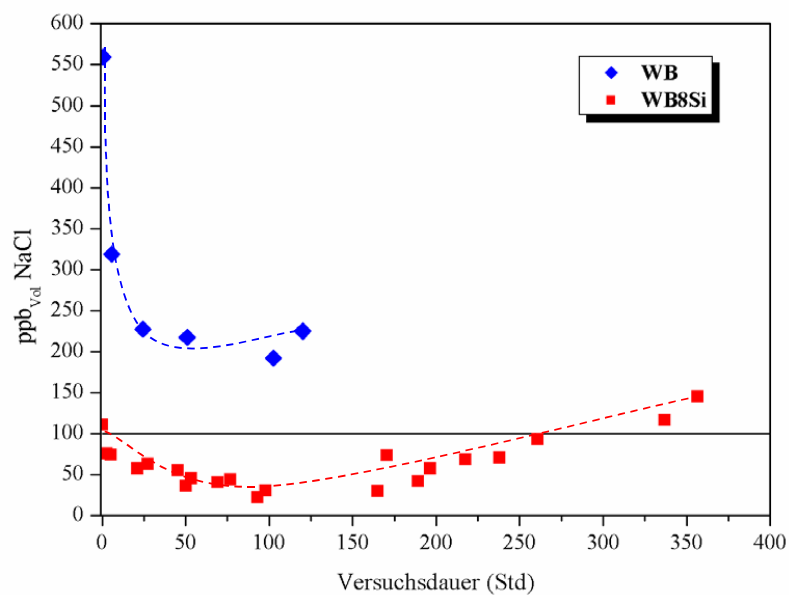


Abbildung 61: Sorptionskurven der Bauxite. 4 l/min He, 2 % H₂O, 8 ppm_{vol} NaCl, 1400 °C

Die Schüttungen haben starke Natrium-Konzentrationsgradienten. Die Schüttungsfractionen am Gaseinlass (ca. 10 mm) weisen hohe Na-Konzentrationen zwischen 7,7 Massen-% und 2,02 Massen-% auf. Die Reste der Schüttungen (ca. 40 mm) weisen für alle Sorbentien Na-Konzentrationen unterhalb von 0,5 Massen-% auf. Dies bedeutet, dass ca. 80 % des Gettermaterials bei Versuchsende nicht gesättigt war. Die Chlorkonzentration ist in allen Sorbentien niedriger als 0,02 Massen-%. Demnach wird kein Chlor eingebunden. Im Falle der Tonerden, die hohe inhärente Kaliumkonzentrationen aufweisen, bleibt der K-Gehalt der Materialien über die Versuchsdauer konstant. Es wird also kein Kalium während der Na-Sorption freigesetzt. Die XRD-Analysen zeigen, dass alle beladenen Sorbentien amorphe Anteile enthalten. Es sind aber keine Na-haltigen, kristallinen Phasen nachweisbar. Natrium ist nur in Glas-/Schmelzphasen gebunden.

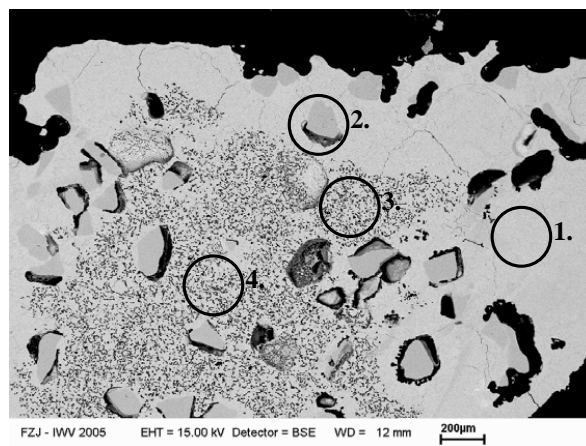
Tabelle 13: Chemische und Phasenanalyse der Na-beladenen Sorbentien.

Sorbent	Zusammensetzung (Massen-%)				vorhandene Phasen
	Na ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	
	Einlass	Rest	gesamt	gesamt	
WB8Si	7,7	0,3	0,01	0,003	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , amorph
Kao10	9,8	0,26	0,4	0,001	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , amorph
KaoSM	2,02	0,17	0,88	0,02	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , amorph
Ton111	5,8	0,4	3,7	0,016	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , amorph

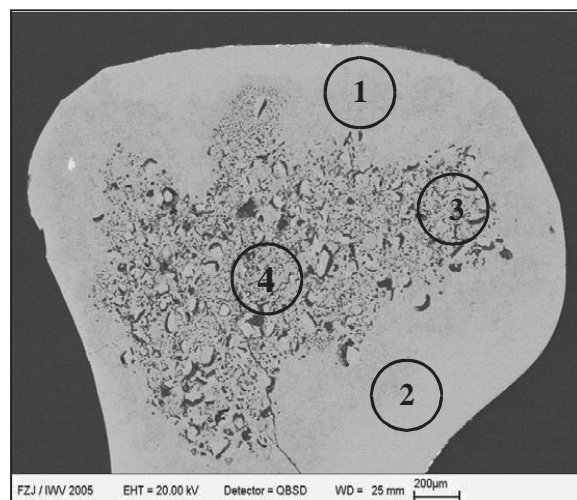
Abbildung 62 zeigt beispielhaft REM-Aufnahmen der Querschliffe von Al8Si- und WB8Si-Pellets aus dem Eingangsbereich und EDX-Analysen verschiedener enthaltener Phasen. Am Rand der Pellets haben sich Schmelzphasen gebildet, die im Falle von Al8Si 6-11 % Na₂O und im Falle von WB8Si 8 % Na₂O enthalten. Dies erklärt die schlechteren Sorptionseigenschaften von Al8Si. Im Inneren bestehen die Pellets noch aus kristallinen Alumosilikaten. In Tabelle sind die EDX-Analysen von Na-beladenen WB8Si-, Al8Si5Mg-, RK- und Ton111-Pellets zusammengestellt. Die Schmelzphasen im Randbereich haben Na₂O-Konzentrationen zwischen 3,4 und 7,9 %. Die molaren Al₂O₃/SiO₂-Verhältnisse in diesen Schmelzphasen liegen zwischen 1/7 und 1/19. Im Inneren der Pellets haben sich teilweise Schmelzen mit niedrigerer Na₂O-Konzentration gebildet. Sie haben Al₂O₃/SiO₂-Verhältnisse von <1/21 oder >1/5.

Die Sorptionsversuche bestätigen die Ergebnisse der Versuche zur Thermodynamik. Demnach sollten geeignete Sorbentien ein molares Al₂O₃/SiO₂-Verhältnis zwischen 1/3 und

1/8 haben und zur Begünstigung der Schmelzbildung Netzwerkwandler enthalten. Dies erfüllen gerade die technischen Alumosilikate Kao10, RK, KaoSM, WB8Si und Ton111 und das synthetische Alumosilikat Al8Si5Mg. Dies erklärt auch die geringe Aufnahmekapazität des Kaolins SS, der ein $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1/47 hat.



	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
1	10	24,5	65,2	0,22
2	0	100	0	0
3	0,4	1,5	98,1	0
4	0,19	0,5	99,2	0,14



	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
1	7.9	16.69	69.45	2.4
2	7.8	16.73	70.16	2.1
3	3.5	6.67	88.16	0.2
4	0.76	7.56	91.68	-

Abbildung 62: REM-Aufnahmen von Querschliffen und EDX-Analysen ausgewählter Oxide eines Al8Si-Pellets (oben) und eines WB8Si-Pellets (unten) aus dem Eingangsbereich der Schüttung

Tabelle 14: EDX-Analysen von Pellets der technischen Sorbentien (Massen-%), Al/Si bezieht sich auf das molare $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis

Randbereich des Pellets					
Sorbent	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	Al/Si
WB8Si	7.8 - 7.9	0	5.3	0.85	1/7
RK	4.4 - 4.8	<0.5	0	<1	1/19 - 1/17
Ton111	3.43 - 4	4	3 - 3.9	<1.5	1/5 - 1/6
Unterhalb der Schmelzschicht					
WB8Si	0.76 - 3.5	0	1.03	0.84	1/21 - 1/23
RK	0.6 - 2.2	<0.2	<0.2	<0.4	1/174 - 1/57
Ton111	<3.1	4	<2	<0.7	1/1 - 1/5

Die gleichzeitige Sorption von Natrium und Kalium wurde beispielhaft an Al8Si5Mg , Ton111 und Kao10 untersucht. Al8Si5Mg hat eine einfache Zusammensetzung, welche die Untersuchung der Effekte von Netzwerkwandlern bei der simultanen Alkalisorption ermöglicht. Ton111 und Kao10 weisen sehr gute Eigenschaften im Bezug auf die Na-Einbindung auf. Ton111 hat außerdem eine hohe Kaliumkonzentration, so dass die Auswirkungen der Anfangsalkalikonzentration im Getter sowie der Einfluss vom Schmelzanteil im unbeladenen Sorbent auf die Sorption untersucht werden können. Die Sorptionskurven sind in Abbildung 63 für Al8Si5Mg , in Abbildung 65 für Kao10 und in Abbildung 66 für Ton111 dargestellt. Zum Vergleich sind jeweils auch die Sorptionskurven der reinen Natriumsorption eingezeichnet. Bei Kao10 wurden zusätzlich Versuche zum Sorptionsmechanismus durchgeführt (s. Kapitel 8.2.3)

Al8Si5Mg reduziert die NaCl-Konzentration zu Beginn von 8 ppm_{vol} auf Werte < 471 ppb_{vol} . Nach vier Stunden nimmt die NaCl-Konzentration auf 190 ppb_{vol} und nach 96 Stunden auf 120 ppb_{vol} ab. Damit liegen die Anfangskonzentrationen bei Vorhandensein von NaCl und KCl im Gas deutlich höher als bei ausschließlich mit NaCl beladenem Gas. Die KCl-Konzentration wird zu Beginn von 5 ppm_{vol} auf <105 ppb_{vol} reduziert. Nach fünf Stunden beträgt die KCl-Konzentration 72 ppb_{vol} und bleibt über 90 Stunden lang unter 100 ppb_{vol} . Wie man an Abbildung 64 sieht, sind Natrium und Kalium im Pellet gleichmäßig verteilt. Die Gesamtalkalikonzentration, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, in der gebildeten Schmelze liegt unter 4 %. Werden die Atomkonzentrationen berücksichtigt, liegt die Natriumkonzentration in der Schmelze ca. mit 1,3 Atom-% höher als die von Kalium mit ca. 0,8 Atom-%. Dies entspricht ungefähr dem Verhältnis der Alkalikonzentrationen im ungereinigten Gas.

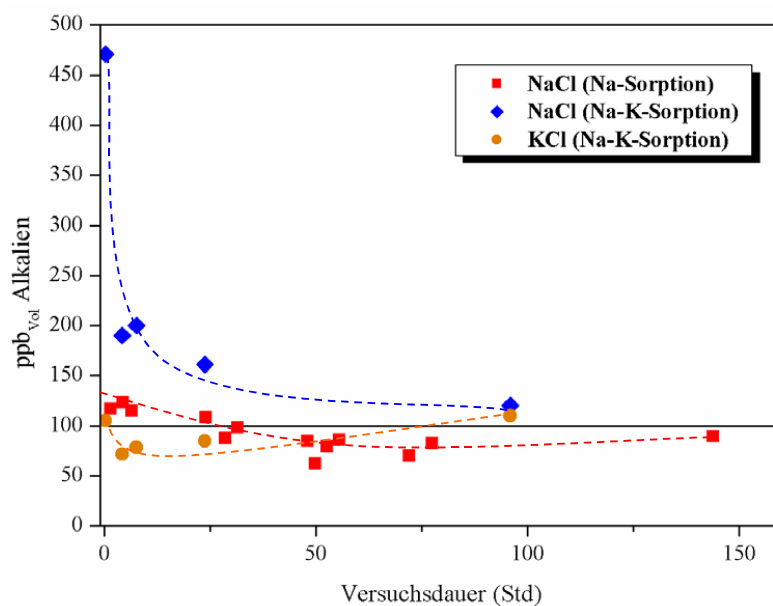


Abbildung 63: Sorptionskurven für Al₈Si₅Mg. 4 l/min He, 2 % H₂O, 8 ppm_{vol} NaCl oder 8 ppm_{vol} NaCl und 5 ppm_{vol} KCl, 1400 °C

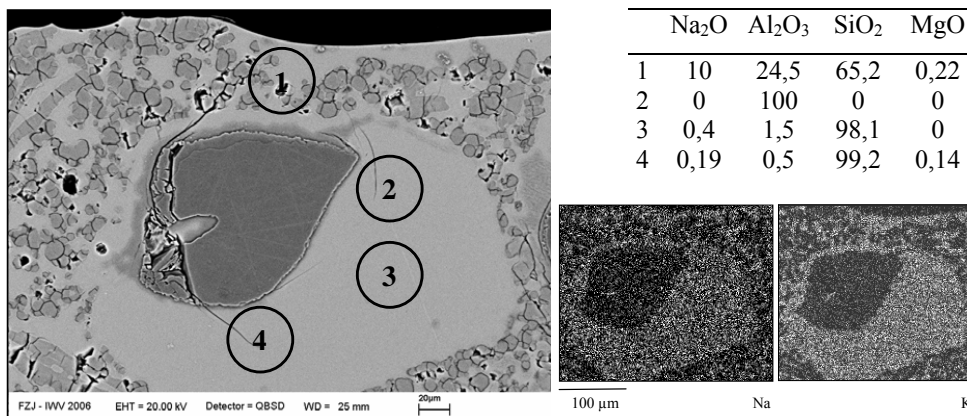


Abbildung 64: REM-Aufnahme, EDX-Analyse (Massen-%) und Element-Mapping des Querschliffs eines mit Alkalien beladenen Al₈Si₅Mg-Pellets.

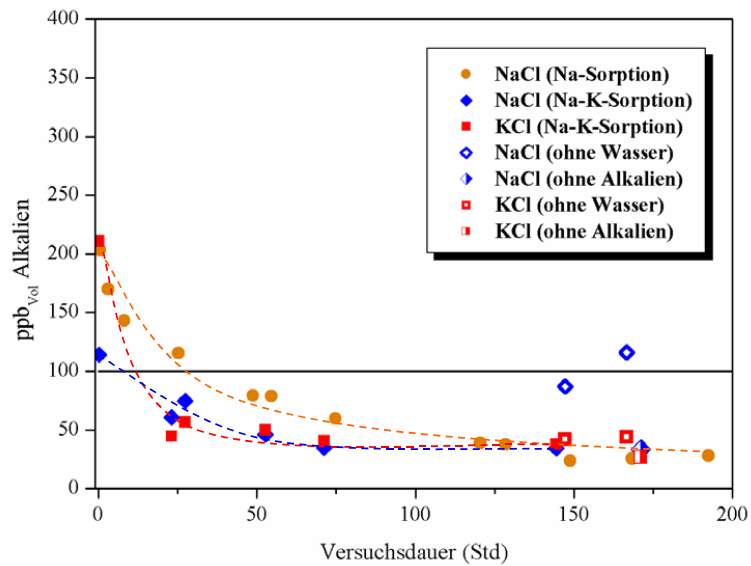


Abbildung 65: Sorptionskurven für Kao10. 4 l/min He, 2 % H₂O, 8 ppm_{vol} NaCl oder 8 ppm_{vol} NaCl und 5 ppm_{vol} KCl, 1400 °C

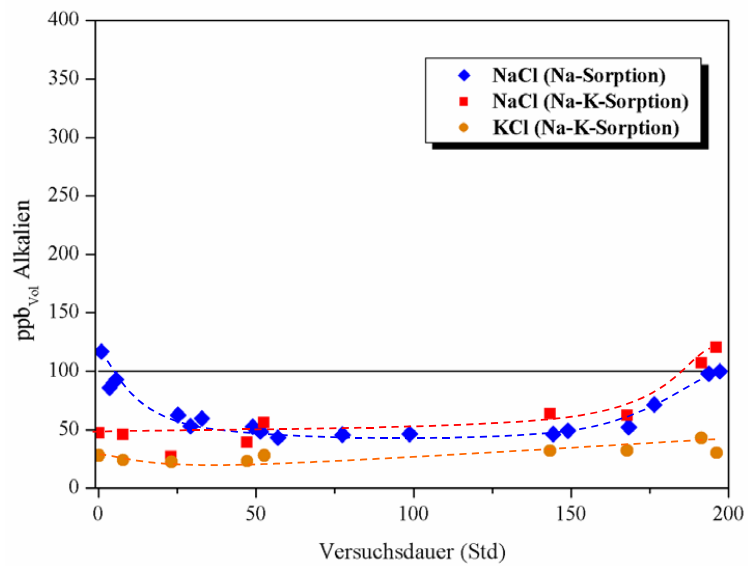


Abbildung 66: Sorptionskurven für Ton111. 4 l/min He, 2 % H₂O, 8 ppm_{vol} NaCl oder 8 ppm_{vol} NaCl und 5 ppm_{vol} KCl, 1400 °C

Kao10 zeigt wie schon bei alleiniger Natriumsorption auch bei gleichzeitiger Natrium- und Kaliumadsorption gute Sorptionseigenschaften. Die NaCl-Konzentration wird zu Beginn von 8 ppm_{vol} auf 114 ppb_{vol} reduziert. Bereits nach 1 Stunde werden NaCl-Konzentrationen unter 100 ppb_{vol} erreicht. Die niedrigste NaCl-Konzentration von 34 ppb_{vol} wird nach 71 Stunden gemessen. Damit ist die Na-Sorption bei gleichzeitiger Sorption von Natrium und Kalium etwas besser als bei alleiniger Sorption von Natrium. Die KCl Konzentration wird zu Beginn von 5 ppm_{vol} auf 211 ppb_{vol} und nach 23 Stunden auf 44 ppb_{vol} reduziert. Die gesamte Alkalikonzentration (NaCl + KCl) hinter der Schüttung liegt nach 50 Stunden unterhalb von 100 ppb_{vol}. Die niedrigsten Alkalikonzentrationen mit 34 ppb_{vol} NaCl und 38 ppb_{vol} KCl werden nach 144 Stunden erreicht.

Die „Ton111“-Schüttung reduziert bereits zu Beginn des Sorptionsvorgangs die gesamte Alkalikonzentration (NaCl + KCl) auf Werte < 100 ppb_{vol} und bleibt 190 Stunden unter diesem Wert. Ton111 enthält viel Kalium, welches ein starker Netzwerkwandler ist. Aus diesem Grund bilden sich bei der Wärmebehandlung des unbeladenen Ton111 Schmelzphasen (Tabelle 12), wodurch die lokalen Konzentrationen der eingebundenen Alkalien im Sorbent niedrig bleiben. Deshalb sind die Alkalikonzentrationen hinter der Ton111-Schüttung bereits zu Beginn des Sorptionsversuches gering. Im Gegensatz dazu bilden sich in Kao10 aufgrund der Zusammensetzung des Materials keine Glasphasen bei der Wärmebehandlung. Dieses Sorbent enthält schwächere Netzwerkwandler wie Magnesium- und zweiwertiges Eisenoxid, die zu einer geringeren Depolymerisation des Systems führen. Somit sind die lokalen Alkalikonzentrationen zu Beginn der Sorption und dementsprechend die Alkalikonzentrationen im Gas höher als bei der Sorption in Ton111. Andererseits ist aber aufgrund dieser „Vorbeladung“ mit Alkalien die Kapazität von Ton111 geringer als die von Kao10.

8.2.3 Mechanismus der Alkalisorption

Der Verlauf der Sorptionskurven in den Abbildung 58 -Abbildung 66 ist für alle Sorbentien gleich. Zu Beginn sind die Alkalikonzentrationen im Gas relativ hoch und sinken dann mit zunehmender Sorptionsdauer ab, bis ein Minimum erreicht ist. Dies lässt sich durch die Art und den Verlauf der Einbindung der Alkalien in alumosilikatische Phasen erklären. Zunächst werden die Alkalien an der Oberfläche absorbiert, und es bilden sich lokal alkalihaltige Phasen mit relativ hohen Alkaligehalten und damit auch hohem Alkalidampfdruck.

Demzufolge sind die gemessenen Alkalikonzentrationen hinter der Schüttung zu Beginn der Sorptionsversuche hoch. Bei Zunahme des Alkaligehalts löst sich weiteres Alumosilikat auf, und es bilden sich größere alkalihaltige Glas-/Schmelzphasen. Diese Schmelzen haben geringere Alkalikonzentrationen als die zuerst gebildeten Phasen und damit einen deutlich niedrigeren Alkalidampfdruck. Folglich sinkt die Alkalikonzentration im Gas. Im weiteren Verlauf der Sorption konkurrieren zwei Reaktionen. Zum einen erhöht sich der Alkaligehalt in der Glas-/Schmelzphase durch weitere Aufnahme von Natrium in das Sorbent. Zum anderen erniedrigt sich die Alkalikonzentration in der Schmelze durch Auflösung weiteren Gettermaterials. Die Geschwindigkeit dieser beiden Reaktionen bestimmt die minimale Alkalikonzentration der Glas-/Schmelzphase und damit den niedrigsten Alkalipartialdruck bzw. die geringste erreichte Alkalikonzentration im Gas. Bei den synthetischen Gettern mit 2 - 5 Massen-% MgO, sowie den Rohmaterialien „Kao10“, „RK“, „Kao-SM“, „Ton111“, und „WB8Si“ scheinen sich beide Reaktionen im Gleichgewicht zu befinden, da sich die NaCl-Konzentration im Gas über viele Stunden nicht mehr geändert hat. Da die Alkalikonzentration im Gas bei ausreichender Sorptionsbettlänge letztlich nur von der Alkalikonzentration in der gebildeten Schmelze abhängt, bleibt sie auch bei Wegnahme der Alkaliquelle im Versuch hinter der Schüttung konstant (Abbildung 65).

Bei Temperaturen unter 1000 °C erfolgt die Einbindung der Alkalien durch Physis- oder Chemisorption (vgl. Kapitel 6.2 und 7.2.3.). Dabei hängt das Auftreten dieser beiden Sorptionsmechanismen stark von der Zusammensetzung des Sorbents ab. Physisorption wird bevorzugt bei aluminiumreichen Sorbentien und Chemisorption bevorzugt bei siliziumreichen Sorbentien beobachtet. Im Falle von Chemisorption findet die Alkalieinbindung in das Alumosilikat entsprechend Reaktionsgleichung (8) in Anwesenheit von Wasser statt. Daher wurde sowohl der Einfluss von Wasser als auch der Einfluss der Sorbentzusammensetzung auf den Sorptionsmechanismus untersucht.

Der Einfluss von Wasser auf die Sorption wurde bei der gleichzeitigen Sorption von NaCl und KCl an Kao10 untersucht. Dazu wurde bei Erreichen der niedrigsten Alkalikonzentration im Heißgas hinter der Kao10-Schüttung (34 ppbvol NaCl und 38 ppbvol KCl) die Wasserzufuhr unterbrochen. Wie in Abbildung 65 zu erkennen ist, nimmt in trockenem Gas die NaCl-Konzentration sofort um 53 ppb_{vol} und nach 17 Stunden um weitere 29 ppb_{vol} auf insgesamt 116 ppb_{vol} zu. Es liegt also Chemisorption vor. Der Einfluss des Wassergehaltes auf die Kaliumsorptions ist geringer. In trockenem Gas nimmt die KCl-Konzentration nur um

6 ppb_{vol} zu. Trockenes Gas verschlechtert zwar die Einbindung, die Sorption wird aber nicht vollständig gehemmt, weil das Gas noch Wasserreste (z.B. am Reaktor adsorbiertes Wasser, Feuchtigkeit im Helium) enthält. Da das verbliebene Wasser für die simultane Natrium- und Kaliumeinbindung nicht ausreicht, stehen beide Einbindungsreaktionen in Konkurrenz zueinander. Hier scheint die Kaliumsorption bevorzugt zu werden, da der Wassergehalt im Gas einen geringeren Effekt auf die Kaliumsorption als auf die Natriumsorption hat.

Abbildung 67 zeigt Massenspektren des Gases hinter Schüttungen aus Kaolin SS, der zu 89 % aus Siliziumdioxid besteht, und aus reinem Bauxit WB, der zu 81-88 % aus Aluminiumoxid besteht. Das Ion HCl^+ (Massen 36 und 38) entsteht aus der Ionisierung von HCl . Die Ionen Na^+ (Masse 23) und Cl^+ (Massen 35 und 37) bilden sich durch die Fragmentierung von NaCl^+ und HCl^+ . Die hohen Intensitäten des HCl^+ -Signals in beiden Spektren zeigen, dass Chlor bei der Sorption nicht eingebunden wird sondern entsprechend Reaktionsgleichung (8) als HCl freigesetzt wird. Außerdem liegt die Chlorkonzentration der beladenen Sorbentien unter 0,02 % (Tabelle 13). Demnach überwiegt bei 1400 °C die Chemisorption unabhängig von der Zusammensetzung des Getters.

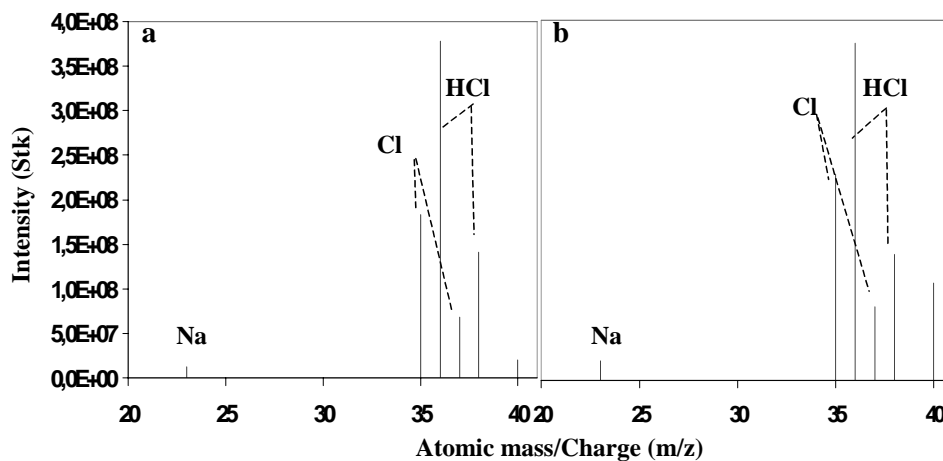


Abbildung 67: Massenspektren des Gases hinter der Schüttung aus a) Kaolin SS und b) Bauxit WB

8.3 Bedeutung für den Kraftwerkseinsatz

8.3.1 Abschätzung des Sorptionsmittelverbrauchs

Mit Hilfe der gefundenen Ergebnisse wurde der Sorptionsmittelbedarf für ein 500 MW DKSF-Kraftwerk mit einem Wirkungsgrad von 55 % berechnet. Bei Einsatz einer typischen Steinkohle mit einem Heizwert von 31850 kJ/kg und einer Luftzahl (λ) von 1,5 in der Brennkammer ergibt sich ein Volumenstrom des Heißgases von 136,4 m³/s (16 bar, 1600 °C). Messungen aus der DKSF-Pilotanlage in Dorsten zufolge betragen die Alkalikonzentrationen im Heißgas vor der Alkalireinigungseinheit ca. 5 mg/m³ (i.N.) Na+K (Abbildung 45). Daraus ergibt sich ein Alkalimassenstrom vor der Alkalireinigungseinheit von ca. 7 kg/h. In den Sorptionsversuchen weisen die Sorbentien eine Maximalbeladung von 10 Massen-% auf. Daraus ergibt sich ein Sorbentbedarf von ca. 63 kg/h. Durch Einsetzen von elektrischen Feldern in der Brennkammer der DKSF-Pilotanlage kann der Alkaligehalt im Brenngas auf ca. 0,2 mg/m³ (i.N.) Na+K reduziert werden. Damit ergibt sich ein Sorbentverbrauch von ca. 2,5 kg/h.

8.3.2 Abschätzungen des Risikos für Heißgaskorrosion

Thermodynamische Modellrechnungen auf Grundlage der erzielten experimentellen Ergebnisse ermöglichen eine erste Risikoabschätzung für sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion an den Gasturbinenschaufeln der DKSF.

Für das Auftreten sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion ist die Bildung schmelzflüssiger Sulfate verantwortlich, z.B. schmelzflüssiges Na₂SO₄ oberhalb von 884 °C oder eine eutektische Schmelze aus NiSO₄ und Na₂SO₄ oberhalb von 671 °C (vgl. Kapitel 3.2). Deshalb wird bei den nachfolgenden Abschätzungen das Auftreten von schmelzflüssigem Na₂SO₄ oder die Koexistenz von (Na,K)₂SO₄ und NiSO₄ oberhalb von 671 °C als Kriterium für ein Risiko sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion verwendet.

Mit einem dreistufigen Reaktormodell wurde mit dem Programm FactSage die thermodynamische Stabilität der Sulfate und anderer Komponenten im Bereich der Gasturbine bei Einsatz einer typischen Steinkohle (79 % C, 5 % H, 2 % H₂O, 7 % O₂, 1 % S, 6 % Asche, 0,1 % Cl) berechnet. Abbildung 68 zeigt ein Schema des Reaktormodells. Für die Reaktoren wurde jeweils unter den im Schema angegebenen Bedingungen das thermodynamische Gleichgewicht berechnet. In den experimentellen Untersuchungen wurde

die NaCl-Konzentration mit Kao10 und WB8Si auf $< 30 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ reduziert, was einem Alkalienpartialdruck von $24 \cdot 10^{-9} \text{ bar}$ (unter DKSF-Bedingungen von 16 bar) entspricht. Dieser Wert wurde für den Alkalipartialdruck hinter der „Heißgasreinigung“-Stufe angenommen. Aus der Berechnung des Gleichgewichts in der Gasturbine wird schließlich die thermodynamische Stabilität der Sulfate erhalten. Zum Vergleich wurden diese Werte auch für eine mit leichtem Heizöl (HEL, 0,2 % S, 0,5 ppm Na) befeuerte Gasturbine berechnet, wo erfahrungsgemäß bei niedrigen Schwefelgehalten keine Typ II Korrosion auftritt oder bei hohen Schwefelgehalten durch Inchromierschichten vermieden wird, aber Gefahr für Typ I Korrosion besteht.

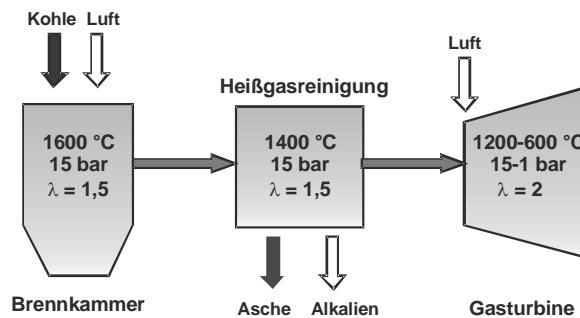


Abbildung 68: Reaktormodell für die thermochemischen Rechnungen

Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen sind in Abbildung 69 dargestellt. Die berechneten Taupunkte von Na_2SO_4 liegen im Falle DKSF ca. 200 K niedriger (zwischen 650 °C bei 1 bar und 720 °C bei 16 bar) als in einer mit leichtem Heizöl betriebenen Gasturbine (zwischen 850 °C bei 1 bar und 920 °C bei 16 bar). Der Taupunkt von $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, die thermodynamisch stabilste Kaliumsulfatverbindung, liegt ca. 20 °C darunter (zwischen 630 °C bei 1 bar und 700 °C bei 16 bar). Deshalb sollte auch das Korrosionsrisiko deutlich geringer sein. Außerdem kondensiert Na_2SO_4 weit unter dem Schmelzpunkt von 884 °C, so dass kein Risiko für sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion Typ I besteht. Die schattierte Fläche markiert den Bereich, in dem sowohl Na_2SO_4 als auch NiSO_4 oberhalb der eutektischen Temperatur von 671 °C stabil sind, also sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion Typ II auftreten kann. In diesem Temperatur-Druck-Bereich wird aber bei Volllastbetrieb keine Turbinenschaufel betrieben. Vielmehr sollte unter Volllast auf keiner

Turbinenschaufel Na_2SO_4 kondensieren, weil die Berechneten Taupunkte jeweils unterhalb der Schaufeltemperatur liegen. Daher sollte bei Volllastbetrieb keine Heißgaskorrosion auftreten. Auch unter Teillast und bei An- und Abfahrvorgängen sollten maximal die ersten Turbinenschaufeln den kritischen Bereich durchlaufen. Diese besitzen aber Wärmedämmschichten, so dass das Na_2SO_4 nicht direkt auf dem Metall kondensieren sollte.

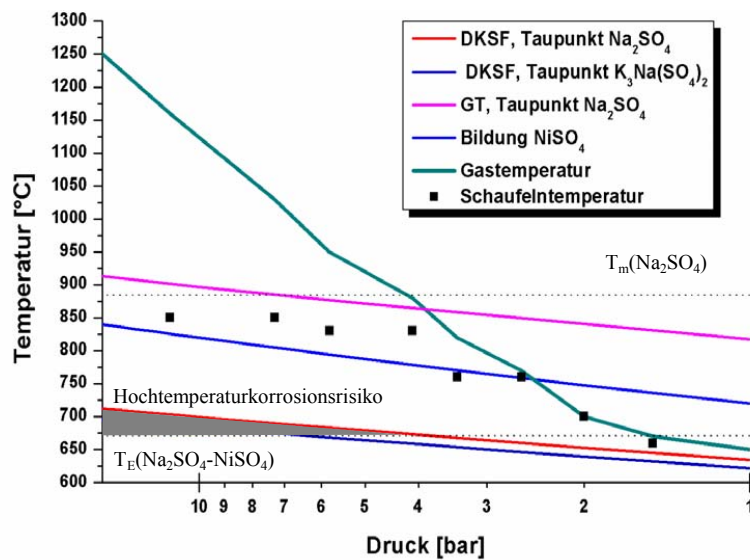


Abbildung 69: Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen zur Abschätzung des Risikos für Heißgaskorrosion bei der DKSF

9 Einbindung von Alkalien bei der Integrierten Kohlevergasung mit Heißgasreinigung und CO₂-Abtrennung

Bei den kurz- und mittelfristig baubaren IGCC-Anlagen wird wie bei den zurzeit in Betrieb befindlichen Demonstrationsanlagen (Wabash-River, Tampa, Pinon Pine, Buggenum, Puertollano) die dem Stand der Technik entsprechende Gasreinigung eine Partikelabscheidung, eine Wasserwäsche, eine COS-Hydrolyse und eine Nassentschwefelung umfassen, um ein Gasturbinen geeignetes Gas zur Verfügung zu stellen (vgl. Kapitel 2.2). Mit Hilfe eines CO-Shifts und nachfolgender CO₂-Abtrennung in einer physikalischen Wäsche kann das Brenngas vor Eintritt in die Gasturbine zusätzlich von CO₂ befreit werden.

Für die nasse Gasreinigung muss das Brenngas bis auf 40 °C abgekühlt und anschließend wieder für den CO-Shift aufgeheizt werden. Für die Sauer gaswäsche muss das Brenngas auf bis zu -75 °C (Rectisol) abgekühlt und anschließend wieder aufgeheizt werden. Bei der Flugstromvergasung werden zur Vermeidung von Verschlackungsproblemen zusätzlich Gasquenche eingesetzt. Um die hiermit verbundenen Exergieverluste zu vermeiden, muss eine evtl. mehrstufige Heißgasreinigung in den Prozess integriert werden. Dabei sollte sich die zu erreichende Gasreinheit jeweils nach den Anforderungen des Folgeprozesses orientieren. Das Gas sollte niemals unterhalb der Temperatur des Folgeschrittes in der Prozesskette abgekühlt werden, um eine kontinuierliche Auskopplung von Nutzwärme zu ermöglichen.

Damit das Brenngas nach der CO₂-Abscheidung eine hohe H₂-Konzentration aufweist (>>80% H₂), erfordert die Shift-Reaktion ein stark überstöchiometrisches Verhältnis von Wasserdampf zu CO und damit einen erheblichen Bedarf an Mitteldruckdampf, der aus dem Prozess ausgekoppelt werden muss und somit nicht mehr für die Stromerzeugung zur Verfügung steht. Bei Einsatz von H₂-Membranen wäre nur noch ein stöchiometrisches Verhältnis von Wasserdampf zu CO nötig. Dadurch könnte einerseits der Bedarf an Wasserdampf stark gesenkt werden. Andererseits könnte auch die Abkühlung auf die für die Shift-Reaktion thermodynamisch notwendigen tiefen Temperaturen vermieden werden und dadurch ein heißeres Gas für den Brenner der Gasturbine bereitgestellt werden.

Abbildung 70 zeigt das Verfahrensschaltbild eines Konzepts für einen CO₂-freien, höchsteffizienten IGCC (IGCC 4. Generation). Kohle wird mit Sauerstoff/Dampf-Gemischen bei ca. 30 bar und >> 1000 °C (Flugstrom, Schlackebad) vergast. Das erzeugte Brenngas wird

anschließend heiß von Asche/Schlacke und für die nachfolgenden Komponenten schädlichen, gasförmigen Bestandteilen befreit. Nach der Abkühlung des heißen Gases in einem Abhitzedampferzeuger erfolgen der CO-Shift und die gleichzeitige H₂-Abtrennung durch eine katalytische H₂-Membran bei Temperaturen leicht oberhalb der Brenneintrittstemperatur ($\geq 500\text{ °C}$). Schließlich wird der Wasserstoff in einer Wasserstoffturbine verbrannt. Das CO₂, das evtl. noch weiter aufgereinigt werden muss, kann so leicht abgetrennt werden.

Bei diesem Konzept müssen in der Heißgasreinigung alle kondensierten und gasförmigen Bestandteile aus dem Gas entfernt werden, die im Abhitzedampferzeuger und im Membranreaktor schädlich sein können. Schädlich sind z.B. Substanzen, die zu Verschlackung und Verschmutzung, zu Korrosion oder Vergiftung des Shift-Katalysators führen können. Bei Bedarf kann ein zweiter Gasreinigungsschritt zwischen Abhitzedampferzeuger und Membranreaktor integriert werden.

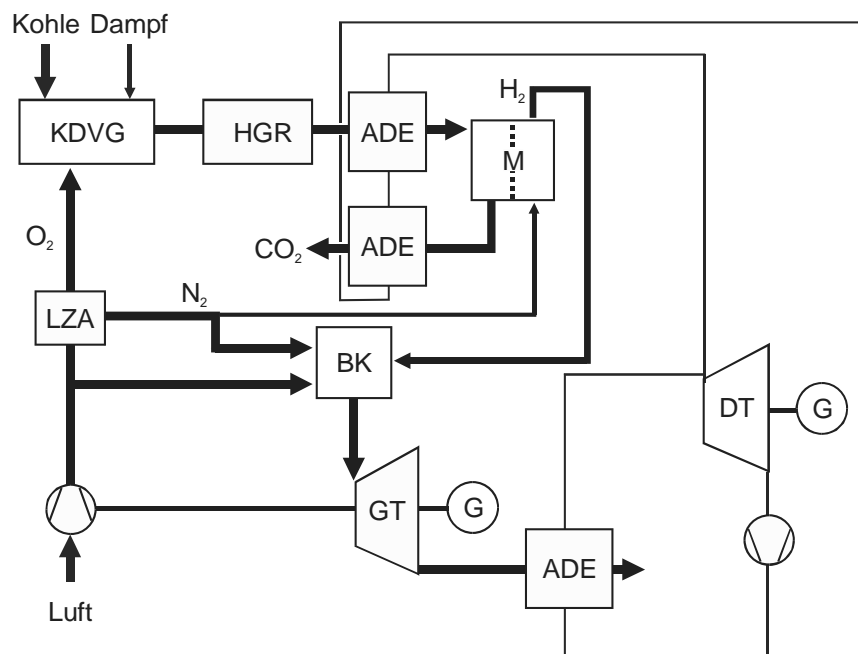


Abbildung 70: Vereinfachtes Verfahrensschaltbild eines IGCC-Prozesses mit integrierter Heißgasreinigung und CO₂-Abtrennung (KDVG: Kohledruckvergaser, LZA: Luftzerlegungsanlage, HGR: Heißgasreinigung, M: Membranreaktor, BK: Brennkammer, GT: Gasturbine, ADE: Abhitzedampferzeuger, DT: Dampfturbine)

Bei den bisher betrachteten GuD-Prozessen mussten die Alkalien aus dem heißen Gas entfernt werden, um die Kondensation von Alkalisulfaten in der Gasturbine und damit sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion zu vermeiden. Im Falle des hier beschriebenen Konzepts wird der Wasserstoff aus dem Heißgas entfernt und in der Gasturbine verbrannt, so dass keine gasförmigen Alkalien aus dem Heißgas in die Gasturbine gelangen können und damit auch ein Auftreten sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion in der Gasturbine ausgeschlossen ist. Dafür könnten Alkaliverbindungen aber eventuell im Abhitzedampferzeuger und dem Membranreaktor schädigend wirken. Daher wurde das Verhalten gasförmiger und kondensierter Alkaliverbindungen mittels thermochemischer Modelrechnungen mit FactSage untersucht. Abbildung 71 zeigt das Reaktormodell für die Rechnungen. In den Rechnungen wurde wie bereits bei den Risikoabschätzungen für den DKSF-Prozess eine typische Steinkohle mit 79 % C, 5 % H, 2 % H₂O, 7 % O₂, 1 % S, 6 % Asche und 0,1 % Cl verwendet.

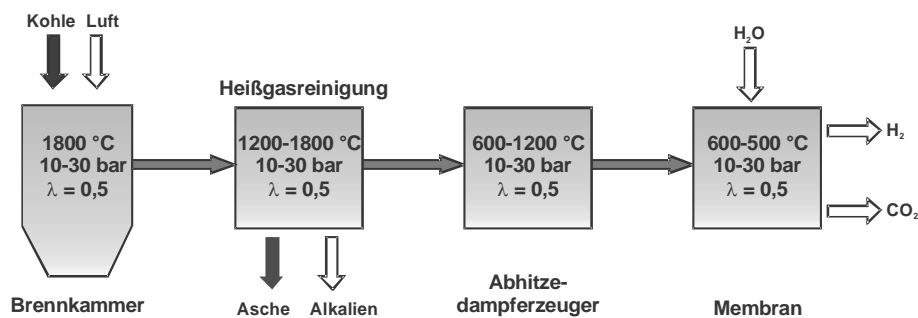


Abbildung 71: Reaktormodell für die thermochemischen Rechnungen

Aufgrund der reduzierenden Bedingungen liegt Schwefel nicht als SO₂/SO₃ sondern als H₂S im Heißgas vor. Selbst nach vollständiger CO-Shift Reaktion liegt Schwefel weiterhin als H₂S vor. Damit kondensieren gasförmige Alkalien nicht als Sulfate sondern wegen der ausreichenden Verfügbarkeit von HCl als Chloride. Kondensierte Alkalichloride können korrosiv wirken, vor allem wenn sie schmelzflüssig vorliegen, oder den Abhitzedampferzeuger und die Membran verschmutzen. Auch eine Vergiftung des Katalysators ist nicht auszuschließen.

Nimmt man hinter dem Vergaser eine Natriumkonzentration im Heißgas von 10 ppm an, was bei aluminosilikatischen Schlacke eine zu erwartende Größenordnung ist, würde NaCl ohne

Alkalireinigung bei einem Anlagendruck von 15 bar bei 762 °C kondensieren. Bei Anlagendrücken von 20 und 30 bar wären es entsprechend 774 und 792 °C. Damit würde NaCl auch ohne Alkalireinigung erst unterhalb des Schmelzpunktes von 808 °C kondensieren. Im Falle von 10 ppm KCl im heißen Gas sind die Kondensationstemperaturen für 15, 20 und 30 bar 716, 727 und 743 °C. Damit würde auch KCl ohne Alkalireinigung erst unterhalb seines Schmelzpunktes von 772 °C kondensieren. Beide Chloride würden aber deutlich oberhalb der konzipierten Betriebstemperatur der H₂-Membran von mindestens 500 °C kondensieren. Daher ist eine Alkalireinigung notwendig.

Um die Effektivität einer Heißgasreinigung untersuchen zu können, wurde zuerst die erreichbare Gasreinheit abgeschätzt. Dazu wurden mittels thermochemischer Rechnungen die experimentellen Ergebnisse zur Alkalireinigung bei der DKSF auf Vergasungsbedingungen übertragen (Abbildung 72 und Abbildung 73). Ein Problem hierbei besteht darin, dass die zur Verfügung stehenden Datensätze für silikatische Schlacken nur bedingt anwendbar sind [78, 161, 162], so dass maximal Trendaussagen möglich sind. Die berechneten Ergebnisse bedürfen also auf jeden Fall einer experimentellen Überprüfung.

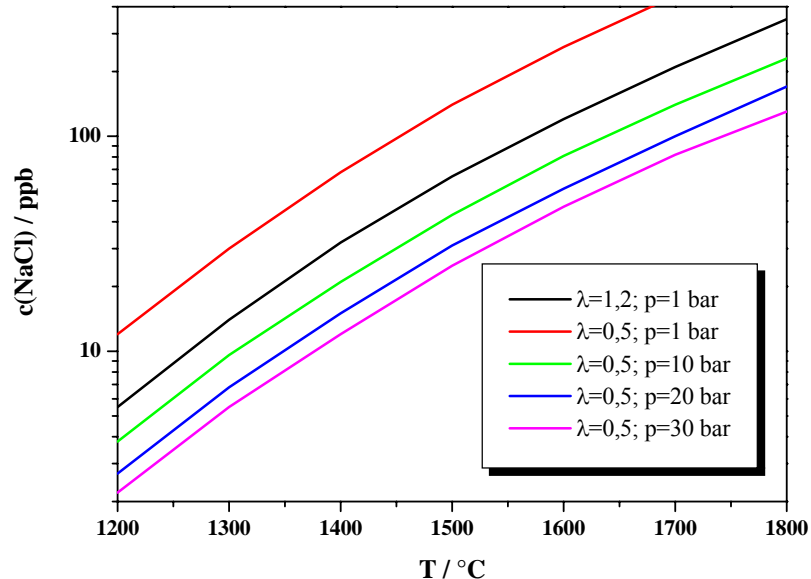


Abbildung 72: Berechnete NaCl-Konzentrationen im Heißgas hinter einem alumosilikatischen Alkaligetters

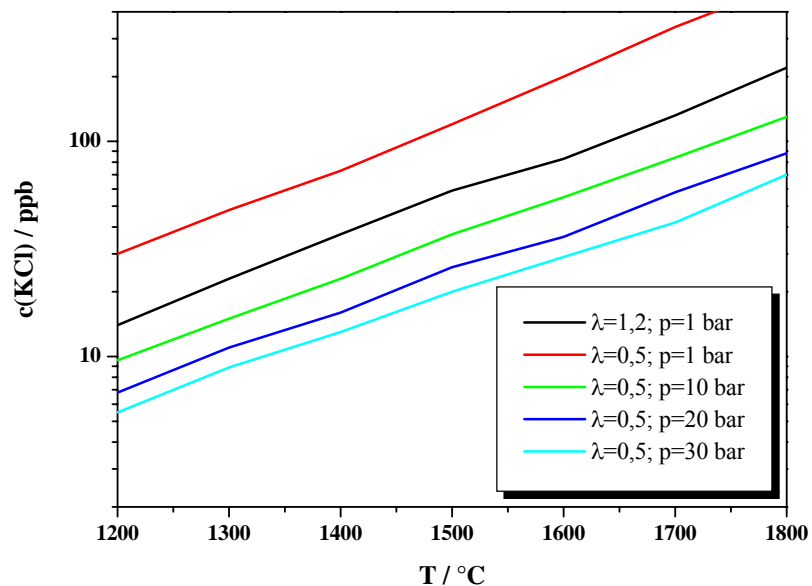


Abbildung 73: Berechnete KCl-Konzentrationen im Heißgas hinter einem alumosilikatischen Alkaligetters

Für die Berechnungen wurde im ersten Schritt eine Zusammensetzung für die Schlackephase ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$) gesucht, die unter oxidierenden Bedingungen ($\lambda = 1,2$) bei 1 bar die in den DKSF-Experimenten gefundene NaCl- und KCl-Konzentration von jeweils ca. 30 ppb hat. Für diese Zusammensetzung wurden anschließend die NaCl- und KCl-Konzentration unter reduzierenden Bedingungen ($\lambda = 0,5$) für Temperaturen zwischen 1200 und 1800 °C und Drücken zwischen 10 und 15 bar berechnet. Durch die Absenkung der Luftzahl verdoppeln sich entsprechend der thermochemischen Rechnungen bei 1 bar Gesamtdruck die NaCl- und KCl-Konzentration im Heißgas. Die Erhöhung des Drucks auf 10 bar führt nur zu einer Absenkung der NaCl- und KCl-Konzentration im Heißgas auf ca. 30 %, eine Erhöhung auf 30 bar jeweils zu einer Absenkung von weniger als einer Größenordnung. Zwischen einer Sorptionstemperatur von 1200 °C und einer von 1800 °C unterscheidet sich die NaCl-Konzentration im Heißgas um fast zwei Größenordnungen, die KCl-Konzentration nur um etwas mehr als eine Größenordnung.

Mit den laut den thermochemischen Berechnungen erreichbaren Gasreinheiten wurde im zweiten Schritt die Kondensationstemperatur von NaCl und KCl in Abhängigkeit von der

Temperatur der Alkalireinigung unter Anlagenbedingungen berechnet (Abbildung 74 und Abbildung 75). Die resultierenden Kondensationstemperaturen liegen je nach Anlagendruck und Sorptionstemperatur zwischen 516 und 631 °C für NaCl und 514 und 583 °C für KCl. Die Kondensationstemperatur von KCl ist jeweils niedriger als die von NaCl. Außerdem steigt sie mit steigender Sorptionstemperatur weniger stark an. Eine Erhöhung des Anlagendrucks führt zwar zu einer niedrigeren NaCl- und KCl-Konzentration im Heißgas (vgl. Abbildung 72 und Abbildung 73) aber durch die Erhöhung des Partialdrucks der Alkalichloride im Heißgas insgesamt zu einer leichten Erhöhung der Kondensationstemperaturen.

Für einen sicheren Betrieb der Membran (nur bezogen auf kondensierte Alkaliverbindungen) ergeben sich nun mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann man die Membran oberhalb der Kondensationstemperatur von NaCl betreiben. Da KCl bei niedrigeren Temperaturen als NaCl kondensiert, ist die Kondensationstemperatur von NaCl hier ausschlaggebend. Also z.B. im Falle einer Alkalireinigung bei 1800 °C oberhalb von ca. 620-630 °C, bei 1500 °C oberhalb von ca. 575-585 °C und bei 1200 °C oberhalb von ca. 510-520 °C. Zum anderen könnte ein zusätzliches Heißgasfilter vor der Membran eingebaut werden, das bei derselben

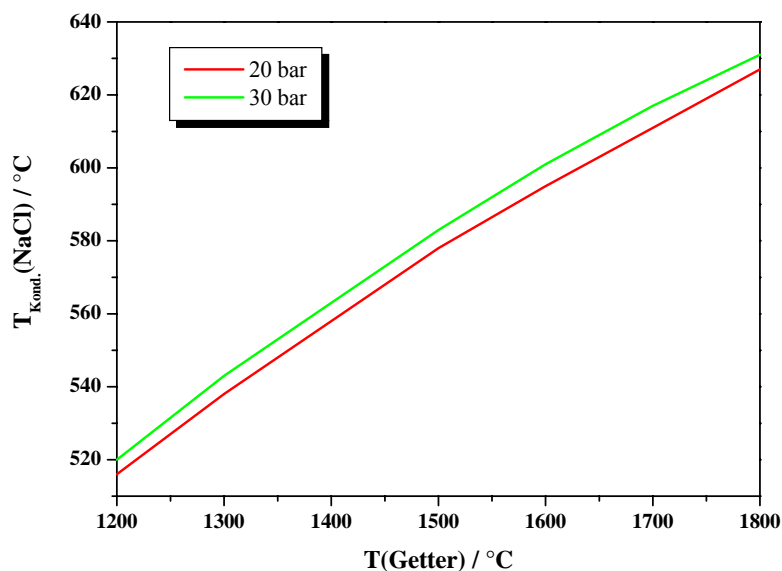


Abbildung 74: Berechnete Kondensationstemperatur von NaCl in Abhängigkeit von der Temperatur der Alkalireinigung

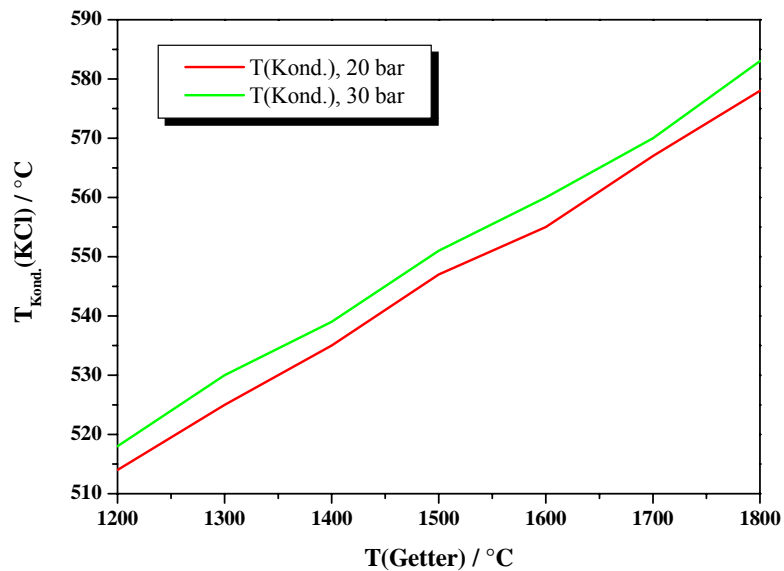


Abbildung 75: Berechnete Kondensationstemperatur von KCl in Abhängigkeit von der Temperatur der Alkalireinigung

Temperatur wie die Membran betrieben wird, um trockenes NaCl und KCl aus dem Heißgas zu entfernen. Ein solches zusätzliches Filter hätte auch den Vorteil, dass mittels Sorbentien, die vor dem Filter ins heiße Brenngas gegeben werden, weitere schädliche Gasphasenspezies vor der Membran entfernt werden könnten.

Auf jeden Fall muss aber experimentell überprüft werden, welche Gasreinheiten tatsächlich erzielt werden können und ob und in welcher Form Alkaliverbindungen schädlich für die Membran und den Abhitzedampferzeuger sind.

10 Zusammenfassung

Kohlegefeuerte GuD-Kraftwerke werden zukünftig einen wichtigen Beitrag liefern, den Wirkungsgrad bei der Kohleverstromung zu erhöhen. Konzeptionsbedingt ist bei GuD-Anlagen eine Heißgasreinigung unumgänglich. Insbesondere die Alkalimetalle Natrium und Kalium können durch Kondensation auf den Gasturbinenschaufeln als Alkalisulfate in Verbindung mit Schwefeloxiden aus dem Rauchgas zu sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion führen. Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebasierten GuD-Prozessen untersucht.

Die Freisetzung von Alkaliverbindungen bei der Verbrennung verschiedener Stein- und Braunkohlen wurde mittels Hochdruckmassenspektrometrie (HDMS) bei Temperaturen zwischen 800 und 1200 °C untersucht. Ziel war es, den Einfluss von Zusammensetzung, Druck und Temperatur auf die Alkalifreisetzung zu ermitteln. Die Untersuchungen an den Braunkohlen zeigen, dass die Freisetzung von NaCl bei einer Temperatur von 1200 °C in zwei Schritten abläuft, sowohl während der Pyrolyse als auch während des Koksabbrands. Dagegen erfolgt sie bei 800 °C in nur einem Schritt, da bei der niedrigen Temperatur nur das schwach gebundene, organisch assoziierte Natrium freigesetzt wird, während bei 1200 °C auch das stärker gebundene Natrium freigesetzt wird. Der Chlorgehalt hat den größten Einfluss auf die Emission von NaCl. Die Experimente mit Steinkohlen belegen ebenfalls, dass der Chlorgehalt der Kohlen einen viel größeren Einfluss auf die NaCl-Freisetzung hat als der Natriumgehalt. Des Weiteren zeigen Steinkohlen vor allem bei einer Temperatur von 1200 °C ein höheres Einbindungsvermögen für Alkalien als Braunkohlen, was im wesentlichen an ihrem höheren Gehalt an Aluminium und Silizium liegt. Weiterhin zeigt sich ein deutlicher Rückgang der Alkalikonzentration mit steigendem Druck. Die NaCl-Freisetzung nimmt bei den untersuchten Steinkohlen bei einer Druckerhöhung von 1 auf 9 bar um den Faktor 3 ab.

Für die Zirkulierende Druckwirbelschichtfeuerung der 2. Generation (ZDWSF-2.Gen.) wurde mit Hilfe thermodynamischer Rechnungen und experimenteller Untersuchungen das Alkalisorptionsverhalten und das Alkalirückhaltevermögen von verschiedenen Sorptionsmaterialien auf Alumosilikat-Basis unter reduzierenden Bedingungen bei 750 °C untersucht. Zur

Bestimmung der Alkalikonzentration im Heißgas wurde die Hochdruckmassenspektrometrie (HDMS) verwendet. Über thermodynamische Rechnungen wurden die Ergebnisse auf Kraftwerksbedingungen übertragen und der Sorptionsmittelbedarf und das Risiko für Hochtemperaturkorrosion an den Turbinenschaufeln abgeschätzt.

Die Auswahl der untersuchten Getter erfolgte auf der Grundlage von thermodynamischen Rechnungen. Die niedrigsten Alkalichloridpartialdrücke ergeben sich demnach mit Alumosilikaten, die mit Alkalien Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) bzw. Orthoklas (KAlSi_3O_8) bilden. Dabei haben Alumosilikate mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von ca. 0,17 die größte Kapazität zur Einbindung von Alkalien.

Von den untersuchten Alumosilikaten zeigten Bentonit und Bauxit nach einer Versuchsdauer von 192 (52) h mit einer Gesamtaufnahme von 114 (77) mg/g Natrium bzw. 110 (60) mg/g Kalium die höchste Alkaliaufnahme. Mit Bentonit konnte die NaCl-Konzentration im Heißgas unter Versuchsbedingungen von 65 ppm_{vol} auf 40 ppb_{vol} gesenkt werden. Ebenso gut war der Rückhalt für KCl. Bauxit zeigte bei den Versuchen einen ähnlich guten Rückhalt wie Bentonit. Die Einbindung von Alkalien in Bentonit erfolgt dabei ausschließlich irreversibel durch chemische Einbindung unter Bildung von Albit und Orthoklas. In Bauxit werden die Alkalien teilweise als Alkalichloride physisorbiert. Die Einbindung der so eingebundenen Alkalien ist reversibel.

Durch thermochemische Rechnungen wurden die in den Sorptionsexperimenten ermittelten Ergebnisse mit Hilfe eines Reaktormodells auf die Bedingungen im Kraftwerk übertragen. Dabei zeigte sich, dass durch Einsatz von Bentonit als Sorptionsmaterial die Alkalikonzentration im Rauchgas bei der ZDWSF 2. Generation auf einen Wert < 25 ppb_{vol} gesenkt werden kann. Bei dieser Konzentration besteht gemäß der thermodynamischen Rechnungen kein Risiko mehr für sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion an den Turbinenschaufeln. Der berechnete Verbrauch an Sorptionsmittel liegt für ein 500 MW_{el}-Kraftwerk zwischen 98,15 kg/h bei Vergasung einer Lausitzer Kohle bei 700 °C und 1256 kg/h bei Vergasung einer Hambacher Kohle bei 800 °C.

Für die Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF) wurde mit Hilfe thermodynamischer Rechnungen und experimenteller Untersuchungen das Alkalisorptionsverhalten und das Alkalirückhaltevermögen von Kohleschlacken und verschiedenen Sorptionsmaterialien auf Alumosilikat-Basis unter oxidierenden Bedingungen bei 1400 °C untersucht. Zur Bestimmung der

Alkaliaktivität in Schlacken wurde die Knudsen-effusionsmassenspektrometrie (KEMS) und zur Bestimmung der Alkalikonzentration im Heißgas die Hochdruckmassenspektrometrie (HDMS) verwendet. Über thermodynamische Rechnungen wurden die Ergebnisse auf Kraftwerksbedingungen übertragen und der Sorptionsmittelbedarf und das Risiko für Hochtemperaturkorrosion an den Turbinenschaufeln abgeschätzt.

Die bei der Verbrennung von Kohle anfallende schmelzflüssige Schlacke besitzt als alumosilikatisches System ein inhärent hohes Rückhaltevermögen für Alkalien. Durch Zugabe von 5 und 10 Massen-% TiO_2 und vor allem SiO_2 als polymerisierende Zusätze können die Alkalioxidaktivitäten in den Schlacken um bis zu 80 % erniedrigt werden. Die erreichbaren Partialdrücke sind aber für eine erfolgreiche Alkalireinigung nicht ausreichend. Der Einsatz größerer Mengen der Additive SiO_2 und TiO_2 (> 10 Massen-%) verbietet sich, da eine weitere Erhöhung der Viskosität den Schlackeabfluss gefährdet. Thermochemische Rechnungen zeigen zusätzlich, dass Additive in einer separaten Alkalireinigung wesentlich effizienter eingesetzt werden können als in der Brennkammer.

Durch Anlegen schwacher elektrischer Felder an die Schlacke kann die Alkalieinbindung in diese deutlich verstärkt werden. Eine kathodische Polarisierung der Schlacke bewirkt eine Verarmung an Alkalien an der Oberfläche der Schlacke durch Elektrophorese, so dass weitere gasförmige Alkalien eingebunden werden können.

Die Auswahl der untersuchten Getter erfolgte auf der Grundlage von thermodynamischen Rechnungen und KEMS-Messungen. Die niedrigsten Alkalipartialdrücke ergeben sich demnach über Alumosilikaten mit einem bevorzugtem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von etwa 1/8. Mit Alkalien bildet sich bei diesen eine niedrig schmelzende, alkalihaltige Phase, die eine niedrige Alkalioxidaktivität und folglich auch einen geringen Alkalipartialdruck hat. Geringe Mengen des Netzwerkwandlers Magnesiumoxid bewirken in diesen Alumosilikaten bereits bei sehr geringen Alkaligehalten eine Schmelzbildung.

Mit Getterschüttungen aus dem synthetischen Sorbent „Al8Si5Mg“ wurde die NaCl-Konzentration eines mit 8 ppm_{Vol} NaCl beladenen Heißgases auf 62 ppb_{Vol} reduziert. Mit Schüttungen aus der Tonerde „Ton111“ konnten Gasreinheiten von ca. 50 ppb_{Vol} erreicht werden. Der Kaolin „Kao10“ und das mit Silizium angereicherte Bauxit „WB8Si“ reduzierten die NaCl-Konzentration im Heißgas bis auf 20 ppb_{Vol}. Ein mit 13 ppm_{Vol} NaCl + KCl beladenes Heißgas wurde mit Hilfe einer „Kao10“-Schüttung bis auf eine Restalkalikonzentration von 78 ppb_{Vol} (34 ppb_{Vol} NaCl + 44 ppb_{Vol} KCl) gereinigt. Mit einer Schüttung aus „Ton111“

wurde die Alkalikonzentration bis auf 100 ppb_{Vol} (70 ppb_{Vol} NaCl + 30 ppb_{Vol} KCl) reduziert. Die Einbindung der Alkalien erfolgt bei allen Sorbentien ausschließlich durch chemische Einbindung in eine Schmelzphase. Die Bildung dieser Schmelzphase bestimmt maßgeblich die erreichbare Gasreinheit.

Durch thermochemische Rechnungen wurden die in den Sorptionsexperimenten ermittelten Ergebnisse mit Hilfe eines Reaktormodells auf die Bedingungen im Kraftwerk übertragen. Der berechnete Verbrauch an Sorptionsmittel liegt für ein 500 MW_{el}-Kraftwerk zwischen ca. 63 kg/Std ohne Einsatz elektrischer Felder in der Brennkammer und ca. 2,5 kg/Std bei Einsatz elektrischen Felder. Weiterhin zeigen die Rechnungen, dass die Alkalikonzentration im Heißgas so gering ist, dass keine Alkalisulfate an den Turbinenschaufeln kondensieren sollten und folglich auch kein Risiko mehr für sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion an den Turbinenschaufeln besteht.

Für einen Hochtemperatur-IGCC mit integrierter Heißgasreinigung und CO₂-Abtrennung mittels H₂-Membran wurde schließlich mittels thermochemischer Rechnungen das Alkaliverhalten untersucht. Dazu wurden die Ergebnisse der Untersuchungen zur DKSF auf reduzierende Bedingungen übertragen. Es zeigt sich, dass durch das Rückhaltevermögen der Schlacken bereits ohne Alkalireinigung nur feste Alkalichloride kondensieren sollten. Durch eine DKSF-analoge Alkalisorption bei Temperaturen zwischen 1200 und 1800 °C können die Kondensationstemperaturen von Natrium- und Kaliumchlorid auf Temperaturen zwischen 510 und 630 °C gesenkt werden, so dass es möglich ist, potentielle Einsatztemperaturen keramischer Membranen zu unterschreiten.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es mit entsprechenden Alumosilikaten möglich ist, in zukünftigen, kohlebefeuernten Kombikraftwerken die Alkalikonzentration im Heißgas auf unterkritische Werte abzusenken. Die Ergebnisse umfassen dabei sowohl oxidierende (Verbrennung) als auch reduzierende Atmosphären (Vergasung) und Temperaturen unterhalb und deutlich oberhalb von 1000 °C. In der Regel ist vor allem eine schnelle chemische Einbindung der Alkalien in stabile alumosilikatische Phasen zielführend.

11 Literaturverzeichnis

- [1] N.N., Kohlekraftwerke der Zukunft: sauber und wirtschaftlich, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Bonn/Berlin, 1999.
- [2] N.N., COORETEC – Wege zum emissionsarmen fossilen Kraftwerk, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Bonn/Berlin, 2003.
- [3] G. Sohn, Perspektiven der Kohleverstromung, *VGB PowerTech* **81** (2001) 32-37.
- [4] Prognos AG, Energiereport 3, Die langfristige Entwicklung der Energiemärkte im Zeichen von Wettbewerb und Umwelt, Schäffer Poeschel Verlag, Stuttgart, 1999.
- [5] N.N., Fortschrittliche Brennstoffumwandlungstechniken und Kraftwerksprozesse, VGB Tätigkeitsbericht 1996/1997.
- [6] R. Kloster, Thermodynamische Analyse und Optimierung von Gas-/Dampfturbinen-Kombi-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung, VDI Fortschritt-Berichte Nr. 409, VDI Verlag, Düsseldorf, 1999.
- [7] K. Weinzierl, Kohlekraftwerke der Zukunft, *VGB Kraftwerkstechnik*, **74** (1994) 109-114.
- [8] Informationsblatt, Siemens, 2001.
- [9] P.R. Mulik, Westinghouse Studies on the Removal of Alkali at High Temperature in Coal Combustion and Gasification Processes, A.S.M.E. Paper NO.81-GT-67, ASME Gas Turbine Conference, 1981 und U.S. DOE Contractors Meeting on High Temperature, High Pressure, Particulate and Alkali Control in Coal Combustion Process Streams, Morgantown, WV, 1981.
- [10] R. Pruschek, Zukünftige Kohlekraftwerke, *BWK* **53** (2001) 44-48.
- [11] J. Lambertz,; G. Gasteiger, BoA Niederaußen: Konzeption und Inbetriebnahmeerfahrungen, *VGB PowerTech* **83** (2003) 82-86.
- [12] P. Høestgard, F. Bauer, S. Kjaer, Emax: VGB Initiative for Clean Coal Technologies, *VGB PowerTech* **83** (2003) 92-95.
- [13] H. Bergmann, K. Hannes, Fortschrittliche Brennstoff-Umwandlungstechnik in zentralen und dezentralen Anlagen, *VGB PowerTech* **80** (2000) 29-34.
- [14] K. Strauss, Kraftwerkstechnik zu Nutzung fossiler, regenerativer und nuklearer Energiequellen, Springer Verlag, Berlin, 1997.

- [15] R. Mühlhaus, Energetische Bewertung braunkohlegefeuerter Gas- und Dampfturbinenprozesse, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 6, Nr. 496, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2003.
- [16] R. Pruschek, G. Oeljeklaus, V. Brand, Zukünftige Kohlekraftwerkssysteme; Wirkungsgrad und Entwicklungsstand aus Sicht der Forschung, *VGB Kraftwerkstechnik* **76** (1996) 441-448.
- [17] J. Eurlings, Eine Zukunft für die IGCC-Technik, Größe, Brennstoff und Produkte, *VGB Kraftwerkstechnik* **79** (1999) 53-57.
- [18] H. Bergmann, R. Chalupnik, J. Jacobs, Entwicklungsstand von Kombi-Kraftwerken auf Kohlebasis, *VGB Kraftwerkstechnik* **77** (1997) 166-173.
- [19] R. Pruschek, Fortschrittliche und neue Kraftwerksprozesse, Symposium: Wege zum emissionsfreien fossilen Kraftwerk, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Berlin, 2002.
- [20] G. Göttlicher, Capture, Transport and Storage of CO₂ from Fossil-fired Power Plants, *VGB PowerTech* **83** (2003) 96-101.
- [21] Y. Daijou, S.H.D. Lee, K. Suzuiki, Alkali Vapor Measurements in the Wakamatsu PFBC Plant, High Temperature Gas Cleaning, 1996, S. 665-83, ISBN 3-9805220-0-8.
- [22] R. Chalupnik, Druckwirbelschichtkraftwerke, Cottbuser Forschungshefte Energie, Energiewirtschaft und Technik Verlagsgesellschaft mbH, Essen, 1999.
- [23] P. Alnhem, W. Schemenau, Erstes braunkohlebefeuetes PFBC-Kraftwerk für Cottbus, *ABB Technik* **1** (1997) 4-12.
- [24] W. Schemenau, Druckwirbelschichtfeuerung – fortschrittliche Kohleverstromung mit Betriebserfahrung, *BWK* **45** (1993) 23-26.
- [25] S. Mitchell, Hot Gas Cleaning for Advanced Coal-Based Power Systems, IEA Coal Research, London, 1998.
- [26] H. Spliethoff, Verbrennung und Vergasung in Wirbelschichtanlagen - Stand, Entwicklung und Forschungsbedarf, VDI-Berichte Nr. 1535, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000, 3-22.
- [27] F. Stuhlmüller, G. Schauenburg, D. Waldinger, Die Standard-Gasturbine im Druckwirbelschicht-Einsatz, *VGB Kraftwerkstechnik* **75** (1995) 1037-1042.

- [28] A. Petermann et al., Druckwirbelschichtkraftwerke - Mathematische Modellbildung und Simulation, VDI Berichte Nr. 1280, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1996, 269-286.
- [29] R.R. McKinsey, J.M. Wheeldon, A Performance Comparison of Advanced Coal Based Power Generation Technologies, *Fluidized Bed Combustion* **1** (1997) 561-570.
- [30] R. Faatz, Modellierung und Berechnung von Kombikraftwerken mit Druckwirbelschicht und vor- sowie nachgeschalteten Gasturbinen bei Voll- und Teillast, VDI Fortschritt – Berichte Nr. 374, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1997.
- [31] M. Mieden, Untersuchungen zur extrem gestuften Verbrennung von Kohle in der Druckwirbelschicht, Dissertation, Essen, 1997.
- [32] J. Fuisting, U. Busch, R. Chalupnik, Untersuchungen zur extrem gestuften Verbrennung von Braunkohle in der druckaufgeladenen Wirbelschicht FRED, VDI-Berichte Nr. 1535, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000, 115-125
- [33] B. Meyer, Prozesse mit integrierter Kohlevergasung, VDI Bericht Nr. 1456, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1999, 209-226.
- [34] H. Nagel et al., Experimentelle Untersuchungen zur Druckwirbelschichtfeuerung der 2. Generation auf Braunkohlebasis, VDI Berichte Nr. 1495, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1999, 243-257.
- [35] H.B. Rombrecht, H. Ristau, H.J. Krautz, Ein braunkohlenbasierter Kombikraftwerksprozess (ZDWSF) – Versuchsergebnisse und –erfahrungen, VDI-Berichte Nr. 1888, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2005, 49-56.
- [36] U. Schnell, Wirkungsgradoptimierte Kraftwerkstechnologien zur Stromerzeugung aus fossilen Brennstoffen, VDI Fortschritt - Berichte Nr. 389, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1999, 164-169
- [37] H. Rehwinkel, H.J. Meier, G. v. Wedel, Stationäre und zirkulierende Druckwirbelschichtfeuerung: Versuchsergebnisse und Anlagenkonzepte, *VGB Kraftwerkstechnik* **73** (1993) 529-535.
- [38] N.N., Zirkulierende Druckaufgeladene Wirbelschichtfeuerung der 2. Generation, Informationsblatt, BTU Cottbus.
- [39] K. Hannes, F. Neumann, W. Thielen, M. Pracht, Kohlenstaub-Druckverbrennung, *VGB-PowerTech* **77** (1997) 393-400.

- [40] M. Förster, K. Hannes, R. Telöken, Combined Cycle Power Plant with Pressurized Pulverized Coal Combustion (PPCC): State of Development and Perspectives, *VGB-PowerTech* **81** (2001) 30-35.
- [41] K. Hannes, Kohle-Kombi-Kraftwerke mit Druckkohlenstaubfeuerung: Das Druckflam-Forschungsprogramm, *VGB PowerTech* **82** (2002) 56-60.
- [42] M. Förster, F. Neumann, R. Telöken, D. Pavone, Druckkohlenstaubfeuerung: aktueller Fortschritt des kohlebasierten GuD-Prozesses in Richtung Gasturbinenverträglichkeit und Stand des Entwicklungsprojektes, *VGB-PowerTech* **85** (2005) 38-41.
- [43] P. Biedenkopf, T. Karwath, D. Kobertz, M. Rane, E. Wessel, K. Hilpert, L. Singheiser, Vaporization and Corrosion of Refractories in the Presence of Pressurized Pulverized Coal Combustion Slag, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** [7] (2001) 1445-52.
- [44] M. Müller, K. Hilpert, L. Singheiser, High Temperature Ceramic Materials for Liquid Ash Removal in Pressurized Pulverized Coal Combustion, Proc. of Euromat 2001, Rimini, Italien, 2001, CD-ROM: 232.doc.
- [45] M. Müller, K. Hilpert, L. Singheiser, Corrosion Behaviour of Ceramics for Liquid Slag Removal in Pressurized Pulverized Coal Combustion, Proc. of Materials Week 2001, München, 2001, CD-ROM: mw2001_323.
- [46] M. Müller, K. Hilpert, L. Singheiser, Hafnion - A Potential Ceramic Material for Liquid Slag Removal in Pressurized Pulverized Coal Combustion?, in ed. J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P.J. Ennis, Materials for Advanced Power Engineering 2002, Schriften des Forschungszentrum Jülich, Reihe Energietechnik, Jülich, Band 21, 2002, 989-96.
- [47] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Verlag, London, England, 1988.
- [48] C. W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melancon, A.D. Pelton, S. Petersen, FactSage Thermochemical Software and Databases, *Calphad* **26** (2002) 189-228.
- [49] K.L. Luthra, W.L. Worrel, Simultaneous sulfidation-oxidation of nickel in SO₂ of nickel at 603 °C in SO₂-O₂-SO₃ atmospheres, *Met. Trans. A* **10A** (1979) 621-631.
- [50] M. Seierstein, P. Kofstad, The high temperature corrosion of nickel in SO₂ at 500 – 800 °C, *Corr. Sci.* **22** (1982) 487-506.

- [51] B. Haflan, P. Kofstad, The reaction of nickel with $\text{SO}_2 + \text{O}_2/\text{SO}_3$ at 500 – 900 °C, *Corr. Sci.* **23** (1983) 1333-1352.
- [52] K.P. Lillerud, B. Haflan, P. Kofstad, On the reaction mechanism of Nickel with $\text{SO}_2 + \text{O}_2/\text{SO}_3$, *Ox. Met.* **21** (1984) 119-134.
- [53] A. Andersen, P. Kofstad, The reaction of Ni-20Cr with SO_2 at 600 – 900 °C, *Corr. Sci.* **24** (1984) 731-743.
- [54] R. Pavri, G.D. Moore, Gas turbine emissions and control, General Electric Reference Document, GER-4211, 2001.
- [55] E. Jaenecke, The reciprocal salt couples $\text{NaCl-K}_2\text{SO}_4$, $\text{KCl-Na}_2\text{SO}_4$, *Z. Phys. Chem.*, **64** [3] (1908) 343-356.
- [56] K.A. Bolshakov, P.I. Fedorov, The systems sodium sulfate-cobalt sulfate and sodium sulfate-nickel sulfate, *Zh. Obshch. Khim.*, **26** [2] (1956) 348-350.
- [57] B. Bordenet, H.P. Boßmann, High Temperature Corrosion in Gas Turbines: Fuel Model and Experimental Results, in ed. J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P.J. Ennis, Materials for Advanced Power Engineering 2002, Schriften des Forschungszentrum Jülich, Reihe Energietechnik, Jülich, Band 21, 2002, 871-881.
- [58] B. Bordenet, High Temperature Corrosion in Gas Turbines: Thermodynamic Modelling and Experimental Results, Dissertation, RWTH Aachen, 2004.
- [59] M. Müller, Thermodynamische Modellrechnungen zur Kondensation von Alkalien und Vanadium in Gasturbinen und zur Inhibierung der V_2O_5 -Korrosion, Abschlussbericht für Siemens AG, Forschungszentrum Jülich, 2005.
- [60] J. Wolfrum, T. Dreier, V. Ebert, C. Schulz, in R.A. Meyers (Editor), Encyclopedia of analytical chemistry, Wiley, Chichester, 2000, 2118-2148.
- [61] A.C. Eckbreth, Laser diagnostics for combustion temperature and species, 2. Auflage, Gordon & Breach, Cambridge, 1996.
- [62] K. Kohse-Höinghaus, Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems, *Prog. Energy Combust Sci* **20** (1994) 203-279.
- [63] N. Chigier, Combustion measurements, Hemisphere, New York, 1991.
- [64] A.G. Gaydon, The spectroscopy of flames, Chapman & Hall, London, 1957.

- [65] H. Groll, K. Niemax, Multielement diode laser atomic adsorption spectrometry in graphite tube furnaces and analytical flames, *Spectrochim Acta B* **48** (1993) 633-641.
- [66] E. Schlosser, T. Fernholz, H. Teichert, V. Ebert, In situ detection of potassium atoms in high-temperature coal-combustion systems using near-infrared-diode lasers, *Spectrochim Acta A* **58** (2002) 2347-2359.
- [67] R. Markuszewski, W.J. Haas, D.E. Eckels, S.H.D. Lee, E.L. Carls, On-line monitoring of alkali in hot gases, DOE -METC-89-6101, 1989, 481-486.
- [68] J.P. Hensel, D.R. Goff, R.G. Logan, R. Pineault, R.R. Romanosky, J.K. Wachter, On-line, real-time alkali monitor for process stream analysis, *Rev Sci Instrum* **58** (1987) 1647-1654.
- [69] V. Häyrynen, R. Hernberg, Alkali measurements using plasma excited alkali resonance line spectroscopy, in: E. Schmidt, P. Gäng, T. Piltz, A. Dittler (Editoren), High temperature gas cleaning, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 1996, 694-705.
- [70] V. Häyrynen, R. Hernberg, M. Aho, Demonstration of plasma excited atomic resonance line spectroscopy for on-line measurement of alkali metals in a 20 kW bubbling fluidized bed, *Fuel* **83** (2004) 791-797.
- [71] H. Schürmann, S. Unterberger, K.R.G. Hein, P.B. Monkhouse, U.A. Gottwald, The influence of fuel additives on the behaviour of gaseous alkali-metal compounds during pulverised coal combustion, *Faraday Discuss* **119** (2001) 433-444.
- [72] U. Gottwald, P. Monkhouse, B. Bonn, Dependence of alkali emissions in PFB combustion on coal composition, *Fuel* **80** (2001) 1893-1899.
- [73] U. Gottwald, P. Monkhouse, N. Wulgaris, B. Bonn, In-situ study of the effect of operating conditions and additives on alkali emissions in fluidised bed combustion, *Fuel Process. Technol.* **75** (2002) 215-226.
- [74] P.B. Monkhouse, U.A. Gottwald, K.O. Davidsson, B. Lönn, K. Engvall, J.B.C. Pettersson, Phase discrimination of alkali species in PCFB combustion flue gas using simultaneous monitoring by surface ionisation and photofragmentation fluorescence, *Fuel* **82** (2003) 365-371.
- [75] U. Gottwald, P. Monkhouse, Single-port optical access for spectroscopic measurements in industrial flue gas ducts, *Appl Phys B* **69** (1999) 151-154.

- [76] A. Witthohn, Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohlenaschen, Dissertation, RWTH Aachen, 1999.
- [77] A. Witthohn, L. Oeltjen, K. Hilpert, Alkali Release and Sorption in Coal Combustion, Proc. of the 6th Liège Conference on Materials for Advanced Power Engineering, Liège, Belgien, 1998.
- [78] W. Willenborg, Untersuchungen zur Alkalireinigung von Heißgasen für die Druckkohlenstaubfeuerung, Dissertation, RWTH Aachen, 2002.
- [79] W. Willenborg, K.J. Wolf, C. Fricke, M. Müller, A. Prikhodovsky, K. Hilpert, L. Singheiser, Thermodynamic Properties of Alkali Species in Coal Based Combined Cycle Power Systems, Proc. of the 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures", Morgantown, West Virginia, 2002, CD-ROM: 7.02paper.pdf.
- [80] M. Müller, W. Willenborg, K. Hilpert, L. Singheiser, Structural dependence of alkali oxide activity in coal ash slags, Proc. of the VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, Cape Town, South Africa, 2004, 615-618.
- [81] J. Drowart, P. Goldfinger, Die Massenspektrometrie anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen, *Angewandte Chemie* **79** [13] (1967) 589-628.
- [82] K. Hilpert, High-temperature Mass Spectrometry in Materials Research, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **5** (1991) 175.
- [83] A.J.H. Boerboom, R.I. Reed (Editor), Mass Spectrometry, Academic Press, New York, 1965.
- [84] U. Jäglid, J.G. Olsson, J.B.C. Pettersson, Detection of sodium and potassium salt particles using surface ionization at atmospheric pressure, *J Aerosol Sci* **27** (1996) 967-977.
- [85] J.G. Olsson, U. Jäglid, J.B.C. Pettersson, Alkali Metal Emission during Pyrolysis of Biomass, *Energy Fuels* **11** (1997) 779-784.
- [86] M. Hagström, K. Engvall, J.B.C. Pettersson, Desorption kinetics at atmospheric pressure: alkali metal ion emission from hot platinum surfaces, *J Phys Chem B* **104** (2000) 4457-4462.
- [87] K.O. Davidsson, K. Engvall, M. Hagström, B. Lönn, J.B.C. Pettersson, A surface ionization instrument for on-line measurements of alkali metal components in

- cumbustion: Instrument description and applications, *Energy Fuels* **16** (2002) 1369-1377.
- [88] K.Q. Tran, K. Iisa, M. Hagström, B.M. Steenari, O. Lindqvist, J.B.C. Pettersson, On the application of surface ionisation detector for the study of alkali capture by kaolin in a fixed bed reactor, *Fuel* **83** (2004) 807-812.
 - [89] K.Q. Tran, K. Iisa, B.M. Steenari, O. Lindqvist, A kinetic study of gaseous alkali capture by kaolin in the fixed bed reactor equipped with an alkali detector, *Fuel* **84** (2005) 169-175.
 - [90] R.J.Evans, T.A. Milne, Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals, *Energy Fuels* **1** (1987), 123-137.
 - [91] R.J. French, T.A. Milne, Vapor phase release of alkali species in the combustion of biomass pyrolysis oils, *Biomass Bioenergy* **7** (1994) 315-325.
 - [92] D.C. Dayton, R.J. French, T.A. Milne, Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. 1. Application of Molecular Beam/Mass Spectrometry to Switchgrass Combustion, *Energy Fuels* **9** (1995) 855-865.
 - [93] D.C. Dayton, W.C. Frederick Jr., Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. 2. Black Liquor Combustion at 1100 °C, *Energy Fuels* **10** (1996) 284-292.
 - [94] D.C. Dayton, B.M. Jenkins, S.Q. Turn, R.R. Bakker, R.B. Williams, D. Belle-Oudry, L.M. Hill, Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion, *Energy Fuels* **13** (1999) 860-870.
 - [95] D.C. Dayton, D. Belle-Oudry, A. Nordin, Effect of Coal Minerals on Chlorine and Alkali Metals Released during Biomass/Coal Cofiring, *Energy Fuels* **13** (1999) 1203-1211.
 - [96] K.J. Wolf, M. Müller, K. Hilpert, L. Singheiser, Alkali Sorption in Second-Generation Pressurized Fluidized-Bed Combustion, *Energy & Fuels* **18** (2004) 1841-1850.
 - [97] K.J. Wolf, A. Smeda, M. Müller, K. Hilpert, Investigations on the Influence of Additives for SO₂ Reduction during High Alkaline Biomass Combustion, *Energy Fuels* **19** (2005) 820-824.

- [98] M. Müller, K.J. Wolf, A. Smeda, K. Hilpert, Release of K, Cl, and S Species during Co-combustion of Coal and Straw, *Energy Fuels* **20** (2006) 1444-1449.
- [99] A. Kantrowitz, J. Grey, A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical, *The Review of Scientific Instruments* **22** [5] (1950).
- [100] R. Campargue, High Intensity Molecular Beam Apparatus, 4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Vol. II, J.H. De Leeuw, ed., academic Press, New York 1965.
- [101] K. Bier, O. Hagena, Optimum Conditions for Generating Supersonic Molecular Beams, 4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Vol. II, J.H. de Leeuw, ed. academic Press, New York, 1965.
- [102] D.R. Miller, Free Jet Sources, in G. Scoles, Atomic and Molecular Beam Methods, Vol. 1, Oxford University Press, New York, 1988.
- [103] C.A. Stearns, F.J. Kohl, C.G. Fryburg, R.A. Miller, High Pressure Mass Spectrometric Sampling of High Temperature Molecules, National Bureau of Standards Special Publication 561, Proceedings of the 10th Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases, NBS, Gathersburg, Maryland, September 1978.
- [104] F.S. Sherman, A Survey of Experimental Results and Methods for the Transition Regime of Rarefied Gas Dynamics, 3rd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Vol. II, J. A. Laurmann, Academic Press, London 1963.
- [105] E.L. Knuth, Direct Sampling Studies of Combustion Processes, School of Engineering and Applied Science, University of California, Los Angeles, California
- [106] T.A. Miller, Chemistry and Chemical Intermediates in Supersonic Free Jet Expansions, *Science* **223** [4636] (1984).
- [107] D.R. Miller, Principles of Free Jets, Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling, Estes Park, Colorado, 1994, NREL-CP-433-7748.
- [108] J.B. Anderson, Separation of Gas Mixtures in Free Jets, *AIChE Journal* (1967) 1188-1192.

- [109] B. Fritsche, Operating a Skimmer at Continuum Flow, 17th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Alfred E. Beylich, Aachen, 1990.
- [110] E.L. Knuth, Composition Distortion in MBMS Sampling, Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling, Estes Park, Colorado, 1994, NREL-CP-433-7748.
- [111] K.J. Wolf, Untersuchungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallen bei der reduzierenden Druckwirbelschichtverbrennung, Dissertation, RWTH Aachen, 2002.
- [112] H. Schürmann, S. Unterberger, K.R.G. Hein, P.B. Monkhouse, U. Gottwald, The influence of fuel additives on the behaviour of gaseous alkali-metal compounds during pulverised coal combustion, *Faraday Discussions* **119** (2001) 433–444.
- [113] G.N. Krishnan, B.J. Wood, R.D. Brittain, K.H. Lau, Vaporization of Alkali and Trace Metal Impurities in Coal Gasification and Combustion Systems, in: E. Schmid, P. Göng, T. Piltz, A. Dittler, (Hrsg.), High Temperature Gas Cleaning, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe, 1996, S. 651–663.
- [114] C.R. Steffin, W. Wanzl, K.H. Heek, Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Verbrennung und Vergasung von Kohle unter Druck. Tagungsband Erstes Statusseminar Druckflamm, Essen, 1998, S. 85-92.
- [115] C.R. Steffin, Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Verbrennung und Vergasung von Kohle unter Druck, Shaker Verlag, Dissertation, Uni Stuttgart, 1999.
- [116] T. Reichelt, Freisetzung gasförmiger Alkaliverbindungen bei atmosphärischer und druckaufgeladener Verbrennung, VDI Fortschritt-Berichte Nr. 687, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2001.
- [117] H. Oleschko, Freisetzung und Heißgaschemie von Schadstoffen in fortschrittlichen Kombiprozessen auf Kohlebasis, Dissertation, RWTH-Aachen, 2007.
- [118] H. Oleschko, A. Schimrosczyk, M. Müller, Influence of coal composition on the release of Na-, K-, Cl- and S-species during the combustion of brown coal, Proceedings of the 23rd International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2006.

- [119] W.A. Punjak, M. Uberoi, F. Shadman, High-Temperature Adsorption of Alkali Vapors on Solid Sorbents, *AIChE Journal*, **35** [7] (1989) 1186-1194.
- [120] J. McLaughlin, The Removal of Volatile Alkali Salt Vapours From Hot Coal-Derived Gases, Dissertation, University of Surrey, GB, 1990.
- [121] P.R. Mulik, M.A. Alvin, D.M. Bachovchin, Simultaneous High Temperature Removal of Alkali and Particulates in a Pressurized Gasification System, Technical Progress Report, prepared for DOE by Westinghouse R&D Center, Pittsburgh, PA, 1983, Contract DE-AC21-81MC16372.
- [122] S.H.D. Lee, R.F. Henry, K.H. Myles, Removal of Alkali Vapors by a Fixed Granular-Bed Sorber Using Activated Bauxite as a Sorbent, CONF-850351—3, DE85 006202.
- [123] S.H.D. Lee, K. Myles, Measurement of Alkali Vapor in PFBC Flue Gas and its Control by a Fixed Granular Bed of Activated Bauxite, Gas Cleaning at High Temperatures, Chemical Symposium Series No. 99, EFCE Event No. 340, 1986, S. 149-166, ISBN 0 85295 200 7.
- [124] R.A. Schulz, N.F. Kirkby, D. Chrysoidou, Fixed Bed Sorption Studies of Alkali Vapour by Aluminosilicates at 600-950°C, Proceedings of the 12th Annual International Pittsburgh Coal Conference, 1995.
- [125] S.Q. Turn, C.M. Kinoshita, D. Ishimura, J. Zhou, T. Hiraki, S. Masutani, Control of Alkali Species in Gasification Systems, Final Report, Nrel Subcontract YCV-7-16662-01, 1999.
- [126] S.Q. Turn, C.M. Kinoshita D.M. Ishimura, J. Zhou, T.T. Hiraki, S.M. Masutani, An Experimental Investigation of Alkali Removal from Biomass Producer Gas Using a Fixed Bed of Solid Sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** [8] (2001) 1960-1967.
- [127] D. Chrysoidou, Studies of Alkali Vapor Removal from Hot Gases at 650°C by Aluminosilicate Sorbents, Dissertation, University of Surrey, GB, 1996.
- [128] S.Q. Turn, C.M. Kinoshita, D.M. Ishimura, J. Zhou, T.T. Hiraki, S.M. Masutani, A Review of Sorbent Materials for Fixed Bed Alkali Getter Systems in Biomass Gasifier Combined Cycle Power Generation Applications, *Journal of The Institute of Energy* **71** (1998) 163-177.

- [129] R.C. Jain, S.C. Young, Laboratory/Bench Scale Testing and Evaluation of A.P.T. Dry Plate Scrubber, DOE/ET/15492-2030, Contract No. DE-AC21-80MC15492.
- [130] M.M. Mann, M.L. Swanson, S.L. Yagia, Charakterization of Alkali and Sulphur Sorbents for Pressurized Fluidized-Bed Combustion, Fluidized Bed Combustion – Volume 1, ASME 1995.
- [131] P.R. Mulik, High Temperature Removal of Alkali Vapors in Hot-Gas, Proceedings of the 3rd Annual Contaminant Control in Hot Coal Derived Gas Streams Contractor's Meeting, 1983, DOE/METC/84-6, DE84000216.
- [132] S.H.D. Lee, I. Johnson, Removal of Gaseous Alkali Metal Compounds from Hot Flue Gases by Particulate Sorbents, *Journal of Engineering for Power*, Vol. 102 (1980) 397-402.
- [133] S. Pintsch, H.W. Gudenau, Alkalienheißgasreinigung beim GuD Prozess, Teil 2: Thermodynamische Berechnungen, *VGB Kraftwerkstechnik* **71** [3] (1991) 222-228.
- [134] R.J. Anderson, U. Grimm, R.R. Romanovsky, High-Temperature Measurements of Alkali Levels in an Experimental 6-Inch AFBC, Morgantown Energy Technology Centre Report, DOE/METC/RI-188, 1981.
- [135] V. Häyrynen, R. Hernberg, Alkali Measurements Using Plasma Excited Alkali Resonance Line Spectroscopy, High Temperature Gas Cleaning, 1996, S. 695-705, ISBN 3-9805220-0-8
- [136] M. Uberoi, W.A. Punjak, F. Shadman, The Kinetics and Mechanism of Alkali Removal from Flue Gases by Solid Sorbents, *Prog. Energy Combust. Sci.* **16** (1990) 205-211.
- [137] L. Johnson, S.H.D. Lee, Alkali-Metal-Vapor Removal from Pressurized Fluidized-Bed Combustor Flue Gas, Annual Report 1980-1981, Argonne National Laboratory, ANL/FE-81-59.
- [138] L.A. Scandrett, The Removal of Alkali Compounds from Gases at High Temperature, Dissertation, University of Cambridge, 1983
- [139] W.A. Punjak, F. Shadman, Aluminosilicate Sorbents for Control of Alkali Vapors during Coal Combustion and Gasification, *Energy Fuels* **2** (1988) 702-708.

- [140] P.R. Mulik, Ciliberti, M.A. Alvin, Simultaneous High Temperature Removal of Alkali and Particulates in a Pressurized Gasification System, Final Technical Progress Report, prepared for DOE by Westinghouse R&D Center, Pittsburgh, PA, 1978-1980, Contract DE-AC21-78ET11026
- [141] P.R. Mulik, Removal of Alkali at High Temperature in Coal Combustion and Gasification Processes, DOE/MC/08333-167 (DE81026317), 443-456
- [142] P.R. Mulik, Westinghouse Studies on the Removal of Alkali at High Temperature in Coal Combustion and Gasification Processes, A.S.M.E. Paper NO.81-GT-67, presented at ASME Gas Turbine Conference, 1981, and at: U.S. DOE Contractors Meeting on High Temperature, High Pressure, Particulate and Alkali Control in Coal Combustion Process Streams, Morgantown, WV, 1981
- [143] D.M. Bachovchin, M.A. Alvin, E.A. DeZubay, P.R. Mulik, A Study of High Temperature Removal of Alkali in a Pressurized Gasification System, Progress Report, Westinghouse Research and Development Center, Chemical Sciences Division, Pittsburgh, PA, 1986.
- [144] M. Rieger, D. Mönter, R.A. Schulz, Removal of Alkali from High Temperature Gases: Sorbent Reactivity and Capacity, High Temperature Gas Cleaning, 1996, S. 760-771, ISBN 3-9805220-0-8
- [145] L.A. Scandrett, R. Clift, The Thermodynamics of Alkali Removal from Coal Derived Gases, *Journal of the Institute of Energy* **57** [433] (1984) 391-397.
- [146] A. Singh, R. Clift, G.P. Reed, Thermodynamic Calculations of the Effects of Chlorine on Alkali Removal from hot Coal-Derived Gases, Gas Cleaning at High Temperatures, Chemical Symposium Series No. 99, EFCE Event No. 340, 1986, S. 167-176. ISBN 0 85295 200 7.
- [147] J. McLaughlin, R. Schulz, R. Clift, Reaction of Getter Minerals with Alkali Salt Vapors, in R. Clift, J.P.K. Seville, editors: Gas Cleaning at High Temperatures, 556, London, 1993
- [148] Y. Daijou, S.H.D. Lee, K. Suzuike, Alkali Vapor Measurements in the Wakamatsu PFBC Plant, High Temperature Gas Cleaning, 1996, S. 665-683, ISBN 3-9805220-0-8.

- [149] S.H.D. Lee, E.L. Caarls, Measurement of Alkali Vapor Concentration in PFBC Flue Gas, International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1989.
- [150] K.L. Luthra, O.H. LeBlanc, Adsorption of NaCl and KCl on Al_2O_3 at 800-900 °C, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 1896-1901.
- [151] K.J. Wolf, M. Müller, K. Hilpert, L. Singheiser, Alkali Sorption in Second-Generation Pressurized Fluidized-Bed Combustion, *Energy Fuels* **18** (2004) 1841-1850.
- [152] M. Müller, K.J. Wolf, C. Fricke, K. Hilpert, L. Singheiser, Untersuchungen zur Alkalireinigung bei der Zirkulierenden Druckaufgeladenen Wirbelschichtfeuerung der 2. Generation zur Minimierung des Risikos für Heißgaskorrosion, *VGB PowerTech* **85** (2005) 99-102.
- [153] I. Escobar, Einbindung von Alkalimetallen bei der Druckkohlenstaubfeuerung, Dissertation, RWTH Aachen, 2007
- [154] W. Willenborg, M. Müller, Alkali Removal at about 1400 °C for the Pressurized Pulverized Coal Combustion Combined Cycle. 1. Thermodynamics and Concept, *Energy Fuels*, **20** (2006) 2593-2598.
- [155] I. Escobar, M. Müller, Alkali Removal at About 1400 °C for the Pressurized Pulverized Coal Combustion Combined Cycle. 2. Sorbents and Sorption Mechanisms, *Energy Fuels*, **21** (2007) in press.
- [156] M. Förster, F. Neumann, D. Pavone, R. Telöken, Flue Gas Cleanup at Temperatures about 1400 °C for a Coal Fired Combined Cycle Power Plant: State and Perspectives in the Pressurized Pulverized Coal Combustion (PPCC), Proc. of the 8th International Conference on Energy for a Clean Environment, Lisbon, Portugal, 2005.
- [157] B.O. Mysen, Structure and Properties of Silicate Melts, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [158] D.R. Neuville, B.O. Mysen, Role of aluminium in the silicate network: In situ high temperature study of glasses and melts on the join $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60** (1996) 1727-1737.
- [159] E.F. Osborn, A. Muan, System $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, in Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, Plate 4, published by the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation, 1960.

- [160] A. Dietzel, Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehung zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten, *Z. Elektrochemie* **48** (1942) 9-23.
- [161] E. Yazhenskikh, K. Hack, M. Müller, Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 1: alkali oxide – silica systems, *Calphad* **30** (2006) 270-276.
- [162] E. Yazhenskikh, K. Hack, M. Müller, Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 2: alkali oxide – alumina systems, *Calphad* **30** (2006) 397-404.

Danksagung

Herrn Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser danke ich für die Anregung und die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Energieforschung, IEF-2, der Forschungszentrum Jülich GmbH zu erstellen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Dieter Bohn und Herrn Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff danke ich für die freundliche Übernahme der Korreferate.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Energieforschung, IEF-2, der Forschungszentrum Jülich GmbH und insbesondere den derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Abteilung Thermochemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei herzlich gedankt. Mein besonderer Dank gilt dem ehemaligen Leiter der Abteilung Thermochemie Prof. Dr. Klaus Hilpert für die wertvollen Diskussionen und die gewährten Freiräume für die Bearbeitung des Themengebietes.

Darüber hinaus danke ich allen Fachkollegen anderer Institutionen für die stets kooperative und freundschaftliche Zusammenarbeit im Rahmen von Forschungsprojekten und Kooperationen. Den Fördermittelgebern danke ich für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeiten.

Meiner Frau Uschi und meinen Kindern Anne und Nico möchte ich an dieser Stelle für die tolle Unterstützung und ihr Verständnis, dass ich oft viel zu wenig Zeit für die Familie hatte, ganz besonders danken.

Lebenslauf

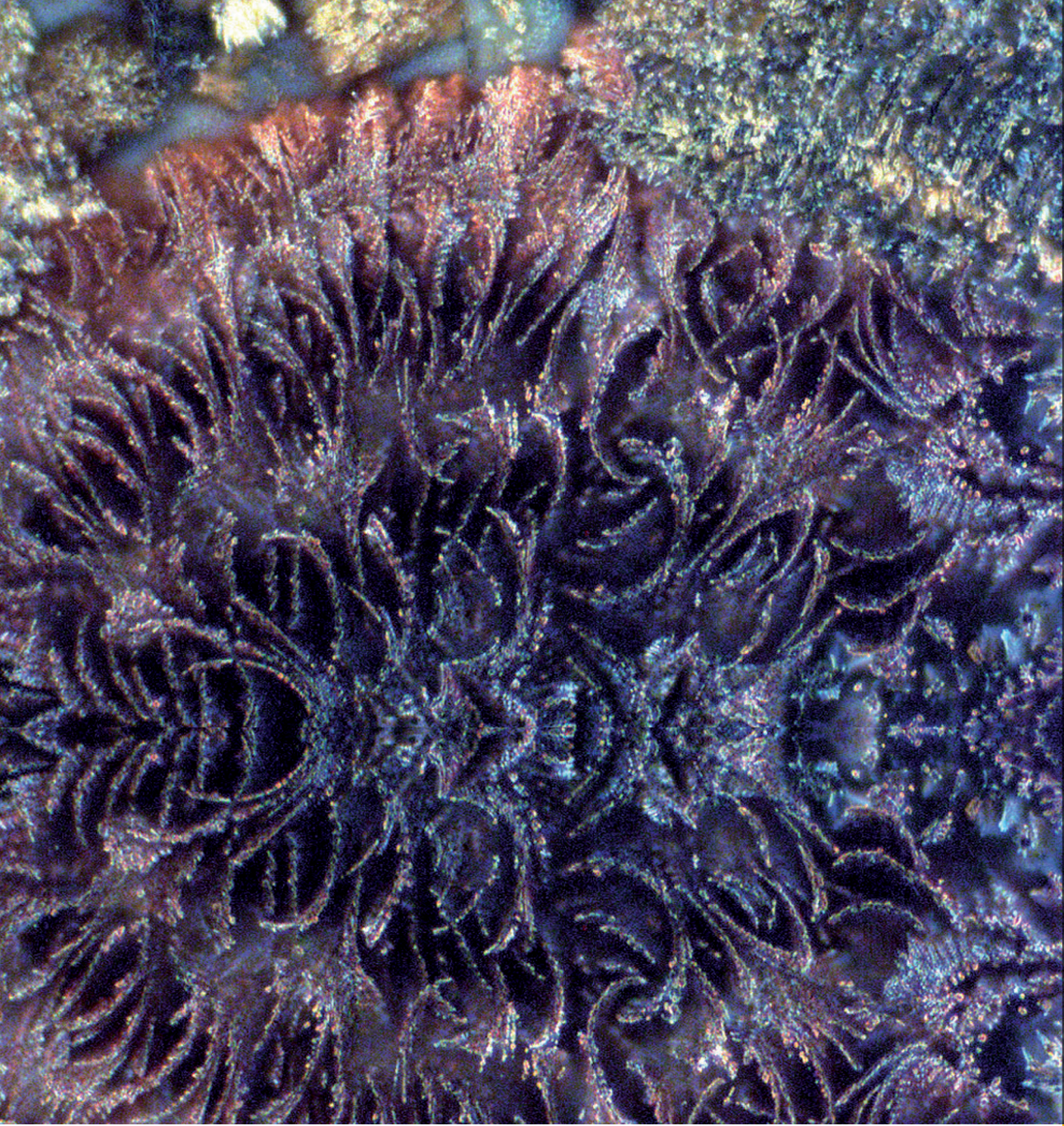
- Zur Person: Dr. rer. nat. Michael Johannes Müller
geboren am 20. Januar 1970 in Linnich
seit 04.03.1994 verheiratet mit Ursula Müller, geb. Leimbach
Kinder: Anne, geb. am 16.04.1997, und Nico, geb. am 17.07.2003
- 1976 - 1980 Gemeinschaftsgrundschule in Alsdorf-Schauenberg
1980 - 1989 Heilig-Geist-Gymnasium in Würselen-Broichweiden
Mai 1989 Abitur
- 1989 - 1990 Zivildienst im Alten- und Pflegeheim St. Antonius in Würselen
- 1990 - 1996 Studium der Chemie an der RWTH Aachen
Diplomarbeit: „Ermittlung von Löslichkeits- und Absorptionsdaten von Schadgasen zur Planung der Absorptionsstufe einer Abgasreinigungsanlage“
- Juli 1996 Diplom-Chemiker
- 1996 - 1999 Promotion in Chemie an der RWTH Aachen
Dissertation: „Untersuchungen zum Mechanismus und der Initiierung strömungsinduzierter Lokalkorrosion in CO₂-haltigen Wässern“
- Sept. 1999 Dr. rer. nat.
- 1996 - 1999 Zusatzstudium der Korrosionsschutztechnik an der MFH Iserlohn
Diplomarbeit: „In-situ Messung des elektrischen Widerstandes von FeCO₃-Deckschichten während der CO₂-Korrosion von Stahl“
- Okt. 1999 Diplom-Ingenieur Korrosionsschutztechnik
- 2000 - 2002 Studium ausgewählter Kurse der Wirtschaftswissenschaften für Ingenieure und Naturwissenschaftler an der Fernuniversität Hagen
- seit 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik, IWV-2, der Forschungszentrum Jülich GmbH
- seit 11.2005 Leitung der Abteilung Thermochemie / Heißgaschemie im Institut für Energieforschung, IEF-2, der Forschungszentrum Jülich GmbH

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**
von D. Klemp, B. Mittermaier (2009), ca. 230 Seiten, erscheint in Kürze
ISBN: 978-3-89336-546-3
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 Seiten
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohle-befeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5



Band | Volume 34
ISBN 978-3-89336-568-5